

**ÜBER DAS VERHALTEN VON PHOSPHORYL- UND
THIOPHOSPHORYLHALOGENIDEN GEGENÜBER
EIN- UND MEHRZÄHNIGEN PHOSPHINEN UND
ARSINEN UND ÜBER KOMPLEXCHEMISCHE
UNTERSUCHUNGEN VON PHOSPHINOXID-
METALLHALOGENID-1:1-VERBINDUNGEN**

von

Hans Beer

aus

Tachau/CSSR



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548824_0062

ÜBER DAS VERHALTEN VON PHOSPHORYL- UND
THIOPHOSPHORYLHALOGENIDEN GEGENÜBER
EIN- UND MEHRZÄHNIGEN PHOSPHINEN UND
ARSINEN UND ÜBER KOMPLEXCHEMISCHE
UNTERSUCHUNGEN VON PHOSPHINOXID-
METALLHALOGENID-1:1-VERBINDUNGEN

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Hans Beer

aus

Tachau/CSSR

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 18. Mai 1972

Dekan: Prof. Dr. K. Jacobs

1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Brodersen

Die besten Einfälle werden uns
von der Wirklichkeit gestohlen.

S. J. Lec

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie II
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Prof. Dr. Ekkehard Lindner
ausgeführt.

Für die Aufnahme und Diskussion der ^{31}P -NMR-Spektren
danke ich Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Geibel vom Institut
für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
sowie Herrn Dr. M. Murray vom Lehrstuhl für Anorganische
Chemie der Technischen Universität Braunschweig.

INHALTSVERZEICHNIS

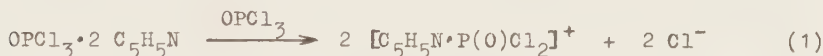
	Seite
EINLEITUNG	1
ALLGEMEINER TEIL	5
I. Das Verhalten von ein- und mehrzähligen Phosphinen gegenüber OPCl_3	5
1. Umsetzung von Triäthylphosphin und Triphenylstibin mit OPCl_3	5
2. Umsetzung von mehrzähligen Phosphinen und Arsinen mit OPCl_3	6
3. Diskussion der IR-Spektren	15
II. Das Verhalten von ein- und mehrzähligen Phosphinen und Arsinen gegenüber SPCl_3	17
1. Umsetzung von mono-, di- und tertiären Phosphinen mit SPCl_3	20
2. Umsetzung von Tetraphenyl-biphosphin mit SPCl_3 ..	24
3. Umsetzung von 1-Diphenylphosphino-2-diäthylamino-äthan mit SPCl_3	24
4. Umsetzung von Triphenylarsin und 1.2-Bis(diphenylarsino)-äthan mit SPCl_3	25
5. Diskussion der IR-Spektren	25
III. Das Verhalten von [1.2-Bis(dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium)-äthan]-dichlorid gegenüber FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 und TiCl_4	27
1. Diskussion der IR-Spektren	29
EXPERIMENTELLER TEIL	33
I. Allgemeine Vorbemerkungen	33

1. Arbeitsmethodik	33
2. Darstellung der Ausgangsverbindungen	33
3. Bemerkungen zu den Analysen	35
4. Bemerkungen zu den Messungen	35
II. Das Verhalten von ein- und mehrzähligen Phosphinen	
gegenüber OPCl_3	36
1. Dichlorphosphoryl-triäthylphosphonium-chlorid ...	36
Hydrolyse von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	37
2. Umsetzung von Tetraphenyl-biphosphin mit OPCl_3 ..	37
3. [1.2-Bis(dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium)-	
äthan]-dichlorid	38
Hydrolyse von $[\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2-]_2\text{Cl}_2$	39
4. [1.1-Bis(dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium-	
methyl)-1-(diphenylphosphino-methyl)-äthan]-di-	
chlorid	39
Hydrolyse von [1.1-Bis(dichlorphosphoryl-diphe-	
nylphosphonium-methyl)-1-(diphenylphosphino-methyl)-	
äthan]-dichlorid	40
1.1.1-Tris(diphenylphosphinyl-methyl)-äthan durch	
Oxydation mit Brom im alkalischen Medium	40
III. Das Verhalten von ein- und mehrzähligen Phosphinen	
und Arsinen gegenüber SPCl_3	41
1. Umsetzung von mono-, di- und tertiären Phosphi-	
nen mit SPCl_3 ; allgemeine Vorschrift	41
Triäthylphosphinsulfid	42
Triphenylphosphinsulfid	42
Bis(diphenylthiophosphinyl)-methan	42

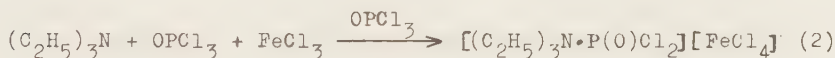
1.2-Bis(diphenylthiophosphinyl)-äthan	43
1.1.1-Tris(diphenylthiophosphinyl-methyl)-äthan ..	43
2. Tetraphenyl-biphosphin-disulfid	43
3. 1-Diphenylthiophosphinyl-2-diäthylamino-äthan ...	44
4. Umsetzung von ein- und mehrzähligen Arsinen mit	
SPCl_3	44
Triphenylarsinsulfid	44
1.2-Bis(diphenylthioarsinyl)-äthan	45
IV. Das Verhalten von [1.2-Bis(dichlorphosphoryl-diphe-	
nylphosphonium)-äthan]-dichlorid gegenüber wasser-	
freien Metallhalogeniden	45
1. [1.2-Bis(diphenylphosphinyl)-äthan]-eisen(III)-	
chlorid	45
2. [1.2-Bis(diphenylphosphinyl)-äthan]-kobalt(II)-	
chlorid	46
3. [1.2-Bis(diphenylphosphinyl)-äthan]-nickel(II)-	
chlorid	46
4. [1-(Diphenylphosphinyl)-2-(dichlorphosphoryl-di-	
phenylphosphonium)-äthan]-pentachlorotitanat(IV) .	47
ZUSAMMENFASSUNG	48

EINLEITUNG

Über die Tatsache, daß sich auch an Verbindungen mit wenig ausgeprägten Acceptoreigenschaften, wie z.B. Phosphorylhalogeniden, mit Lewis-Basen nukleophile Austauschreaktionen durchführen lassen, ist bisher recht wenig bekannt. So gelang es 1954 V. Gutmann¹⁾, ein Addukt der Zusammensetzung $\text{OPCl}_3 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ zu isolieren, welches in flüssigem OPCl_3 gemäß



dissoziiert. Später zeigten M. Baaz und Mitarbeiter^{2,3)}, daß auch tertiäre aliphatische Amine ein Cl^- -Ion im Phosphorylchlorid ersetzen können:



Auch die im Vergleich zu Stickstoff schwächeren Lewis-Basen Triphenylphosphin und -arsin sind zur Substitution von Chloridionen in Phosphorylhalogeniden befähigt. So erhielten E. Lindner und Mitarbeiter^{4,5)} aus Triphenylphosphin und -arsin mit OPCl_3 und OPBr_3 salzartige 1:1-Elektrolyte, die sich als Dihalogenphosphoryl-triphenylphosphonium- bzw. -arsoniumhalogenide mit P-P- bzw. As-P-Bindungen erwiesen:

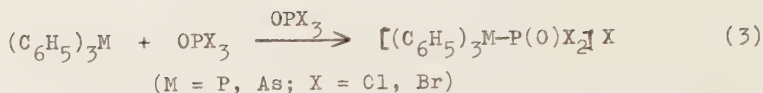
1) V. Gutmann, Mh. Chem. 85, 1077 (1954).

2) M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. 90, 276 (1959); 90, 744 (1959).

3) M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. 92, 707 (1961).

4) E. Lindner und H. Schleß, Chem. Ber. 99, 3331 (1966).

5) E. Lindner, Angew. Chem. 82, 143 (1970); Angew. Chem. international. Edit. 9, 114 (1970).



Gl. (3) bietet eine neue Möglichkeit zur Knüpfung von P-P-Bindungen. Speziell im ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P-P(O)Cl}_2]\text{Cl}$ treten zwei Dubletts auf, welche für P-P-Verknüpfungen charakteristisch sind^{6,7)}.

H. Binder und E. Fluck⁸⁾ zeigten, daß sogar der Donorcharakter von tertiären Phosphinoxiden ausreicht, um eine entsprechende Substitution an Phosphoryl- und Thiophosphorylhalogeniden zu erzwingen. Ganz anders verläuft dagegen die Einwirkung von tertiären Arsinoxiden auf Phosphorylchlorid. Es tritt nicht die erwartete Salzbildung ein, vielmehr entstehen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsCl}_2$ und $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P-O-P(O)Cl}_2$, das Tetrachlorid der Diphosphorsäure.

In Fortführung der oben genannten Untersuchungen wurde nun auch das Verhalten von tertiären aliphatischen Phosphinen, sowie von Tetraphenyl-biphosphin und weiteren di- und tritertiären aromatischen Phosphinen, Arsinen und Stibinen gegenüber Phosphorylhalogeniden und jetzt auch Thiophosphorylhalogeniden studiert.

In einem weiteren Teil der Arbeit wird das komplexchemische Verhalten von substituierten Phosphorylhalogeniden gegenüber wasserfreien Metallhalogeniden als Lewis-Säuren untersucht.

6) E. Fluck, unveröffentlicht.

7) W. L. Jolly, Preparative Inorganic Reactions, Vol. 5, S. 142, Interscience Publishers (John Wiley & Sons Inc.), New York 1968.

8) H. Binder und E. Fluck, Z. anorg. allg. Chem. 365, 170 (1969).

Koordinationsverbindungen von tertiären Phosphinoxiden mit Metallhalogeniden sind zwar schon vor vielen Jahren beschrieben worden⁹⁾, jedoch wurde erst in neuerer Zeit dieses Thema wieder aufgegriffen¹⁰⁾, um über die stöchiometrische Zusammensetzung und die Struktur dieser Verbindungen anhand von IR-¹¹⁾ und UV-¹²⁾ Spektren Klarheit zu gewinnen. Diese Untersuchungen wurden dann auch auf Phosphinoxid-Metalloxyhalogenid-^{12,13)} und Triorganylarsinioxid-Metallhalogenid-Komplexe¹⁴⁾ ausgedehnt.

-
- 9) R. H. Pickard und J. Kenyon, J. chem. Soc. (London) 1906, 262.
- 10) J. C. Sheldon und S. Y. Tyree, J. Amer. chem. Soc. 80, 4775 (1958); D. M. L. Goodgame und F. A. Cotton, J. chem. Soc. (London) 1961, 3735 und die dort zit. Lit.; K. Issleib und H. Reinhold, Z. anorg. allg. Chem. 314, 113 (1962); M. J. Frazer, W. Gerrard und R. Twaits, J. inorg. nuclear Chem. 25, 637 (1963).
- 11) F. A. Cotton, R. D. Barnes und E. Bannister, J. chem. Soc. (London) 1960, 2199.
- 12) S. M. Horner und S. Y. Tyree jr., Inorg. Chem. 2, 568 (1963).
- 13) S. M. Horner und S. Y. Tyree jr., Inorg. Chem. 1, 122 (1962); P. Gans und B. C. Smith, J. chem. Soc. (London) 1964, 4172; F. J. Kohl, J. Lewis und R. Whyman, J. chem. Soc. A (London) 1966, 630; F. A. Hart und J. E. Newbery, J. inorg. nuclear Chem. 28, 1334 (1966).
- 14) D. J. Phillips und S. Y. Tyree jr., J. Amer. chem. Soc. 83, 1806 (1961); D. M. L. Goodgame, M. Goodgame und F. A. Cotton, Inorg. Chem. 1, 239 (1962); vgl. auch G. A. Rodley, D. M. L. Goodgame und F. A. Cotton, J. chem. Soc. (London) 1965, 1499; A. Merijanian und R. A. Zingaro, Inorg. Chem. 5, 187 (1966).

Bei der direkten Einwirkung von Phosphinoxiden auf Metallhalogenide entstehen meist 2:1-Anlagerungskomplexe^{10,15,16,17}). Dagegen wurde die Bildung von definierten 1:1-Addukten der Zusammensetzung $R_3POMeCl_n$ bei dieser Darstellungsweise nur ganz vereinzelt beobachtet^{10,18}). Erst mit der Synthese des Dichlorphosphoryl-triphenylphosphonium-chlorids^{4,5}) eröffnete sich erstmals eine geeignete Möglichkeit zur gezielten Darstellung solcher 1:1-Komplexe¹⁹). In diesem Zusammenhang erschien es nun von Interesse, wie sich Phosphorylhalogenide, die mit mehrzähligen Phosphinen substituiert sind, gegenüber wasserfreien Metallhalogeniden verhalten.

-
- 15) K. Issleib und G. Bohn, Z. anorg. allg. Chem. 301, 188 (1959).
16) K. Issleib, A. Tzschach und H. O. Fröhlich, Z. anorg. allg. Chem. 298, 164 (1959).
17) K. Issleib und B. Mitscherling, Z. anorg. allg. Chem. 304, 73 (1960).
18) M. E. Peach und T. C. Waddington, J. chem. Soc. (London) 1962, 3450; F. Schindler, H. Schmidbauer und G. Jonas, Angew. Chem. 77, 170 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 153 (1965); Chem. Ber. 98, 3345 (1965); K. W. Bagnall, D. Brown und J. G. H. du Preez, J. chem. Soc. (London) 1965, 5217; D. Brown, J. F. Easey und J. G. H. du Preez, J. chem. Soc. A (London) 1966, 258.
19) E. Lindner, R. Lehrer und H. Scheer, Chem. Ber. 100, 1331 (1967).

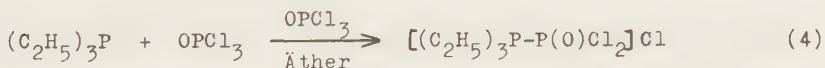
ALLGEMEINER TEIL

I. Das Verhalten von ein- und mehrzähligen Phosphinen gegen- über OPCl_3

In früheren Arbeiten wurde bisher nur von Umsetzungen aromatischer einzähliger Phosphine und Arsine mit OPCl_3 und OPBr_3 berichtet^{4,5)}. Aus diesem Grunde wurden nun auch einzählige aliphatische und mehrzählige aromatische Phosphine und Arsine, sowie auch einzählige aromatische Stibine mit OPCl_3 zur Reaktion gebracht.

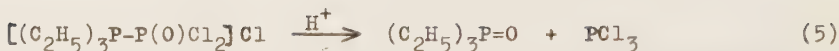
I.1. Umsetzung von Triäthylphosphin und Triphenylstibin mit OPCl_3

Bei der Reaktion von aliphatischen Phosphinen mit OPCl_3 ließ sich in Analogie zu $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ die Bildung einer salzartigen Verbindung beobachten. Läßt man z.B. Triäthylphosphin in der Kälte auf überschüssiges OPCl_3 in ätherischer Lösung einwirken, so findet eine nukleophile Substitutionsreaktion am OPCl_3 -Molekül statt, in deren Verlauf Dichlorphosphoryl-triäthylphosphonium-chlorid entsteht:



Die farblose, bei Raumtemperatur halbfeste, extrem hygroskopische Kristallmasse beginnt bereits wenig oberhalb von 27° zu schmelzen und ist nur in stärker polaren Solvenzien, wie Aceton oder Acetonitril löslich. Wie bei allen, bisher bekannten Verbindungen dieser Art erfolgt bei der Einwirkung protonenhaltiger Lösungsmittel Zersetzung unter Bildung des entsprechenden

Phosphinoxids,



welches durch seinen Schmelz- und Siedepunkt²⁰⁾ identifiziert wurde.

Bereits bei der Reaktion von Triphenylarsin mit $OPCl_3$ ^{4,5)} machten sich die deutlich reduzierten Donoreigenschaften der Arsine bemerkbar. Eine Substitution am $OPCl_3$ ließ sich nämlich hierbei nur mehr nach längerer Reaktionszeit unter Rückfluß feststellen. Läßt man nun $OPCl_3$ sogar auf Triphenylstibin einwirken, so sind, selbst unter energischen Reaktionsbedingungen, weder $[(C_6H_5)_3Sb-P(O)Cl_2]Cl$, noch $(C_6H_5)_3SbO$ nachweisbar. Dieses Verhalten war zu erwarten, nachdem die basischen Eigenschaften von $(C_6H_5)_3Sb$ gegenüber $(C_6H_5)_3As$ noch weiter abnehmen.

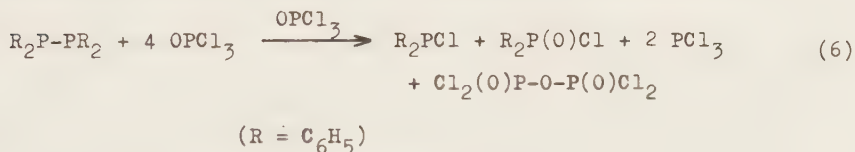
I.2. Umsetzung von mehrzähligen Phosphinen und Arsinen mit $OPCl_3$

Zunächst erschien das Verhalten von Tetraphenyl-biphosphin gegenüber $OPCl_3$ von besonderem Interesse, da in diesem Fall infolge der sterischen Hinderung ein von dem bisher bekannten Schema abweichender Reaktionsverlauf zu erwarten war.

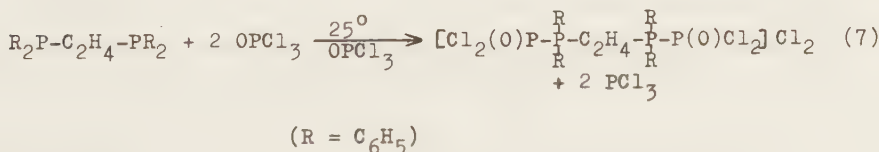
Bringt man Tetraphenyl-biphosphin unter schwachem Erwärmen mit einem Überschuß von $OPCl_3$ zur Reaktion, so findet in der Tat keine Substitution am $OPCl_3$ -Molekül statt, wohl aber eine Spaltung der P-P-Bindung im Biphosphin. Als eines der dabei auftretenden Reaktionsprodukte ließ sich eine Verbindung isolieren, die entweder als $(C_6H_5)_2P(O)Cl$ oder $(C_6H_5)_2PCl$ anzusehen ist.

20) F. Heih und H. Hecker, Chem. Ber. 93, 1339 (1960).

Eine Entscheidung aufgrund der Elementaranalyse war wegen der ähnlichen Zusammensetzung der beiden Verbindungen nicht möglich. Im IR-Spektrum tritt im P=O-Valenzschwingungsbereich zwar eine schwache Bande auf, die jedoch für $\nu(\text{P=O})$ zu wenig intensiv ist. Möglicherweise handelt es sich bei dem erhaltenen Reaktionsprodukt auch um ein Gemisch der beiden genannten Verbindungen:



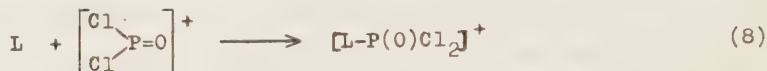
Einwandfrei verläuft dagegen die Reaktion von 1.2-Bis(diphenylphosphino)-äthan mit OPCl_3 ²¹⁾, welches gleichzeitig als Lösungsmittel Verwendung findet. Vereinigt man die beiden Verbindungen bei Raumtemperatur, so erfolgt unter Wärmeentwicklung eine nukleophile Substitution eines Cl⁻-Ions im OPCl_3 -Molekül unter Bildung des salzartigen [1.2-Bis(dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium)-äthan]-dichlorids, welches mit Äther ausgefällt werden kann:



Die Reaktion läßt sich auch hier in das gleiche Prinzip einordnen wie die Umsetzungen von (C₆H₅)₃P^{4,5)} und (C₆H₅)₃P=O⁸⁾ mit Phosphorylchlorid. Ursprünglich wurde für diesen Reaktionstypus

21) E. Lindner und H. Beer, Chem. Ber. 103, 2802 (1970).

eine Addition der Lewis-Base an OPCl_2^+ -Ionen diskutiert^{4,5,7)}, deren Existenz in flüssigem OPCl_3 aufgrund von Leitfähigkeitsuntersuchungen und durch Messung der Dissoziationskonstante eindeutig erwiesen ist²²⁾:



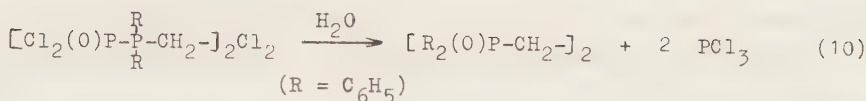
(L = Lewis-Base, speziell tertiäres Phosphin oder Phosphinoxid)

Inzwischen gibt man jedoch einem Substitutionsmechanismus⁸⁾ den Vorzug, bei welchem ein Halogenatom im Phosphorylchlorid durch nukleophilen Angriff der Lewis-Base in Form eines Halogenid-Ions verdrängt wird. Der erste Schritt ist hierbei eine einfache Lewis-Säure-Base-Addition unter Bildung eines intermediären Addukts, - einer Art "inneren Phosphoniumsalzes" -, worauf die Eliminierung eines Cl^- -Ions erfolgt:

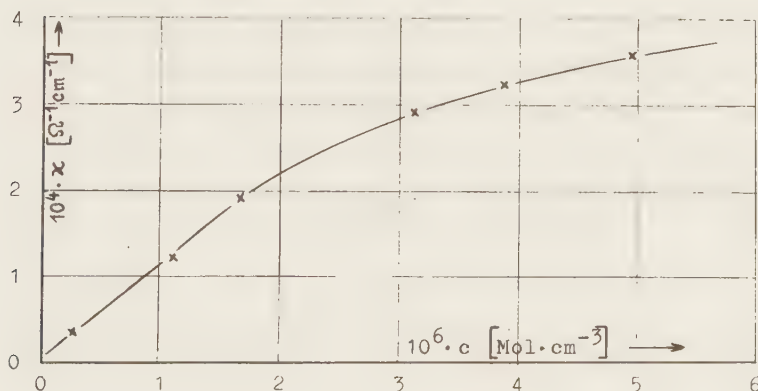


Das farblose, außerordentlich hygroskopische [1.2-Bis(dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium)-äthan]-dichlorid schmilzt ohne Zersetzung zwischen 120 und 122° und löst sich nur in polaren Solvenzien, wie Aceton oder Acetonitril. Bereits bei Einwirkung geringer Spuren Feuchtigkeit erfolgt eine Zersetzung der Verbindung unter Übertragung des Sauerstoffs vom Säurehalogenid zum Phosphin, so daß das entsprechende Phosphinoxid, in diesem Falle das 1.2-Bis(diphenylphosphinyl)-äthan, entsteht:

22) V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. 90, 239 (1959).



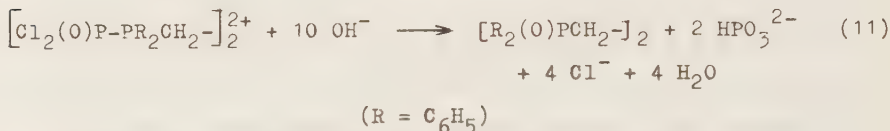
Das Bis(phosphonium)-Salz kann somit als Zwischenstufe bei der Oxydation des ditertiären Phosphins mit OPCl_3 aufgefaßt werden. Der ionogene Charakter dieser Verbindung konnte durch Leitfähigkeitsmessungen in Aceton eindeutig gesichert werden (vgl. Abbild. 1). Danach liegt die Verbindung selbst bei größerer Verdünnung (in Aceton) nur teilweise dissoziiert vor. Aufgrund dieser partiellen Dissoziation in Lösung wurde auch bei der Molekulargewichtsbestimmung der Verbindung in Campher nur ein Wert von 617 statt 705 gefunden.



Abbild. 1. Spezifische Leitfähigkeit von $[\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{PR}_2\text{CH}_2-]_2\text{Cl}_2$ in Aceton bei 20° in Abhängigkeit von der Konzentration (R = C₆H₅)

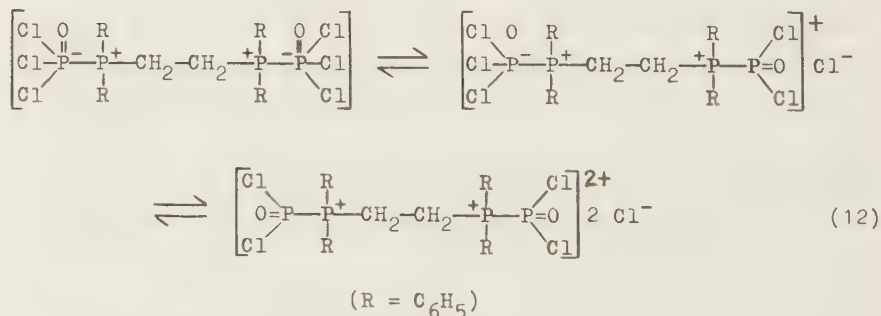
Aus der Hydrolyse von $[\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{PR}_2\text{CH}_2-]_2\text{Cl}_2$ mit verdünnter wässriger NaOH unter Ausschluß von Luftsauerstoff geht eindeu-

tig hervor, daß gemäß Gl. (7) zwei P-P-Bindungen geknüpft werden, da hierbei 1.2-Bis(diphenylphosphinyl)-äthan und $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ im Molverhältnis 1:2 gebildet werden:



Die alkalischen Abbauprodukte von $[\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2-]_2\text{Cl}_2$ wurden durch Elementaranalyse und IR-Spektren, das Phosphinoxid außerdem noch durch seinen Schmelzpunkt²³⁾ identifiziert. Führt man die alkalische Hydrolyse bei Anwesenheit von Luftsauerstoff durch, so wird ein Teil des gebildeten Phosphits zu Hydrogenphosphat oxydiert, welches dann im alkalischen Medium mit weiterem HPO_3^{2-} zu $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ symproportioniert^{4,5)}.

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse und der später besprochenen IR-Daten lassen sich somit für [1.2-Bis(dichlorophoryl-diphenylphosphonium)-äthan]-dichlorid folgende Strukturen in Abhängigkeit vom Dissoziationsgrad diskutieren:



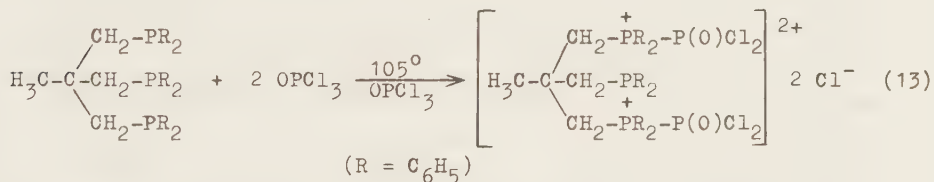
23) K. Issleib und D.-W. Müller, Chem. Ber. 92, 3175 (1959).

Der erhöhte Dissoziationsgrad bei zunehmender Verdünnung geht vor allem auch aus dem Leitfähigkeitsdiagramm hervor (vgl. Abbild. 1).

Setzt man in analoger Weise 1,2-Bis(diphenylphosphino)-äthan mit $(C_6H_5)_2P(O)Cl$ um, so erhält man die unveränderten Ausgangsprodukte zurück. Ein Austausch des Cl -Atoms im $(C_6H_5)_2P(O)Cl$ ist also offensichtlich nicht möglich.

Es lag nun nahe, auch Bis(diphenylphosphino)-methan mit $OPCl_3$ umzusetzen. Allerdings ließen sich hierbei nur ölige Reaktionsprodukte isolieren, die in keinem Fall kristallisierbar waren.

Bringt man schließlich 1.1.1-Tris(diphenylphosphino-methyl)-äthan mit überschüssigem $OPCl_3$ in der Siedehitze zur Reaktion, so findet zwar ein nukleophiler Austausch von einem Cl^- -Ion pro $OPCl_3$ -Molekül statt, jedoch betätigen sich in diesem Falle nur zwei Diphenylphosphingruppen des tertiären Phosphins als nukleophile Angriffszentren, so daß gemäß



das salzartig gebaute [1,1-Bis(dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium-methyl)-1-(diphenylphosphino-methyl)-äthan]-dichlorid mit einer freien, nicht quarternisierten Phosphingruppe gebildet wird. Analogien zu ditertiären Phosphinen scheinen also nicht so ohne weiteres zu bestehen, da infolge des sperrigen Neopentan-Gerüsts sterische Effekte unvermeidlich sind. Ent-

sprechend läßt sich auch die eine, noch im Molekül verbliebene freie Phosphingruppe durch Umsetzung mit CH_3J nicht in das betreffende quartäre Phosphoniumsalz überführen. Ihr Vorhandensein wird jedoch durch die Elementaranalyse gestützt, sowie durch die Tatsache, daß das zugrundeliegende tertiäre Phosphin in Komplexen ebenfalls recht häufig nur als zweizähniger Ligand fungiert, während das dritte Phosphoratom keine Bindung zum Metall eingeht.²⁴⁾ Anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums lassen sich die geschilderten Verhältnisse im [1.1-Bis(dichlorphosphoryl)-diphenylphosphonium-methyl)-1-(diphenylphosphino-methyl)-äthan]-dichlorid nicht mit Sicherheit beweisen. Bei starkem Untergrund treten nur zwei erkennbare Signale statt der erwarteten drei auf. Außerdem reicht selbst die Konzentration einer gesättigten Lösung (THF) für eine zufriedenstellende Messung nicht aus. Schließlich besteht die Gefahr, daß sich die salzartige Verbindung in THF relativ schnell zersetzt. Die blaßgelbe, überaus hygroskopische Substanz schmilzt bei 98° unter Zersetzung und ist nur in stark polaren Medien wie Aceton, THF oder Acetonitril gut löslich, unlöslich dagegen ist sie in Äther, Benzol und Petroläther. Die Leitfähigkeit einer $1,4 \cdot 10^{-3}$ -molaren Lösung in Aceton beträgt $70 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$ (spezifische Leitfähigkeit $\chi = 1,00 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), womit der ionogene Charakter der Verbindung bewiesen ist. Somit lassen sich für [1.1-Bis(dichlorphosphoryl)-diphenylphosphonium-methyl)-1-(diphenylphosphino-methyl)-äthan]-dichlorid folgende Strukturen in Abhängigkeit vom erhöhten Dissoziationsgrad bei zunehmender Verdünnung diskutieren:

24) H. Behrens, H.-D. Feilner und E. Lindner, Z. anorg. allg. Chem. 385, 321 (1971).

nachdem die Hydrolyse unter völligem Ausschluß von Luftsaurestoff durchgeführt wurde. Das so entstehende, farblose, kristalline 1.1.1-Tris(diphenylphosphinyl-methyl)-äthan schmilzt ohne Zersetzung bei 198-200° und ist in Benzol bzw. Alkohol, nicht aber in Äther oder Petroläther löslich. In Übereinstimmung mit dem Vorliegen von drei Phosphinylgruppen im Molekül steht auch die Tatsache, daß mit CH_3J kein quartäres Phosphoniumsalz gebildet wird. Denselben Befund liefern auch das IR- und das ^{31}P -NMR-Spektrum. Die Verbindung ist völlig identisch mit dem nach einem gebräuchlichen Verfahren^{26,27)} aus 1.1.1-Tris(diphenylphosphino-methyl)-äthan mit Brom im alkalischen Medium erhaltenen Oxydationsprodukt. Die ^{31}P -NMR-Spektren (H_3PO_4 als Standard) beider Produkte zeigen nur ein Signal mit $\delta_{\text{P}} = -21.9$ ppm (vgl. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{P}=\text{O}$: $\delta_{\text{P}} = -35$ ppm). Bei Vorliegen des Dioxids müßte ein zusätzliches Signal bei etwa +30 ppm erscheinen (vgl. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_3$: $\delta_{\text{P}} = +28$ ppm).

In einer früheren Arbeit^{4,5)} konnte schon nachgewiesen werden, daß sich Organophosphine auch mit Phosphorylbromid zu salzartigen Verbindungen umsetzen. Aus diesem Grund lag es nahe, 1.2-Bis(diphenylphosphino)-äthan auch mit einer OPBr_3 -Schmelze umzusetzen. Die dabei isolierten Reaktionsprodukte wiesen in ihren Eigenschaften große Ähnlichkeit mit jenen auf, welche mit OPCl_3 erhalten wurden. Allerdings deuteten die Analysenwerte auf keine Verbindungen definierter stöchiometrischer Zusammensetzung hin. Möglicherweise erfolgt die Substitution von Br^-

26) A. Michaelis und L. Gleichmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 801 (1882).

27) A. Michaelis und H. v. Soden, Liebigs Ann. Chem. 229, 295 (1885).

Ionen nur unvollständig, so daß teilweise noch überschüssiges OPBr_3 vorliegt.

In einem abschließenden Versuch wurde schließlich das Verhalten des zweizähligen 1.2-Bis(diphenylarsino)-äthans gegenüber OPCl_3 untersucht. Infolge des geringen basischen Charakters von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsC}_2\text{H}_4\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ konnte jedoch keine Substitution am OPCl_3 festgestellt werden.

Die Reaktion von tertiären Phosphinen mit OPCl_3 und nachfolgende Hydrolyse der dabei gebildeten Dichlorphosphorylphosphoniumsalze eignet sich ganz allgemein hervorragend als ein neues, besonders schonendes präparatives Verfahren zur Darstellung von tertiären Phosphinoxiden. Es übertrifft zudem die meisten der bisher bekannten Methoden^{28,29)} sowohl hinsichtlich seiner Einfachheit als auch durch den Vorzug, daß hierbei die gewünschten Reaktionsprodukte sofort in hoher Reinheit nahezu quantitativ anfallen und leicht abzutrennen sind.

I.3. Diskussion der IR-Spektren

Im Dichlorphosphoryl-triäthylphosphoniumchlorid und [1.2-Bis(dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium)-äthan]-dichlorid ist an jeden Phosphinrest je eine Dichlorphosphoryl-Gruppe über eine P-P-Bindung geknüpft, was vor allem aus dem IR-Spektrum hervorgeht. Gegenüber der $\nu(\text{P}=\text{O})$ -Absorptionsbande im OPCl_3 sind diejenigen der phosphinsubstituierten Phosphorylderivate erwartungsgemäß nach kurzen Wellen verschoben (vgl. Tab. 1). Würden

28) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XII/1, 4. Aufl.,

S. 127, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963 u. die dort zit. Lit.

29) G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, S. 98, John Wiley

& Sons Inc., London 1950 und die dort zit. Lit.

P-O-P-Bindungen vorliegen, so sollte die asymmetrische P-O-P-Bande im Bereich von 900 bis 1000 cm^{-1} zu finden sein. Die kurzwellige Verschiebung von $\nu(\text{P}=\text{O})$ ist auf die positive Ladung der Phosphoratome in den Alkyl- und Arylphosphin-Resten zurückzuführen, wodurch die O=P-Bindung einen erhöhten ($\text{p} \rightarrow \text{d}$)-Doppelbindungsanteil gewinnt. Den analogen Effekt beobachtet man aus dem gleichen Grunde auch bei den P-Cl-Valenzschwingungen.

Die im Raman-Spektrum bei 340 cm^{-1} auftretende Bande mittlerer Intensität beim $[\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{PR}_2-\text{CH}_2-]_2\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) ordnet man der symmetrischen P-P-Valenzschwingung zu.

Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei der Verbindung [1.1-Bis(dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium-methyl)-1-(diphenylphosphino-methyl)-äthan]-dichlorid vor. Die Elementaranalyse weist allerdings darauf hin, daß in dem dreizähligen Liganden 1.1.1-Tris(diphenylphosphino-methyl)-äthan nur an zwei der insgesamt drei Phosphinreste je eine Dichlorphosphoryl-Gruppe koordiniert sein muß. Dies läßt sich im IR-Spektrum jedoch nicht nachweisen. Bei der alkalischen Hydrolyse entsteht indessen das Trioxid des tertiären Phosphins, auf dessen Bildung bereits eingegangen wurde.

Das bisher noch unbekannte 1.1.1-Tris(diphenylphosphinyl-methyl)-äthan zeigt bei 1185 cm^{-1} im wesentlichen eine starke Bande mit einer Schulter bei 1177 cm^{-1} . Auch J. Ellermann und D. Schirmacher³⁰⁾ weisen darauf hin, daß sie für das ähnlich gebaute Tetrakis(diphenylphosphinyl-methyl)-methan nur eine

30) J. Ellermann und D. Schirmacher, Chem. Ber. 100, 2220 (1967).

Tab. 1. Vergleichende Übersicht der P=O- und P-Cl-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) von phosphinsubstituierten Phosphorylhalogeniden ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) und OPCl_3

Verbindung	$\nu(\text{P}=\text{O})$	$\nu(\text{P}-\text{Cl})$	$\nu(\text{P}-\text{P})$ Raman	Phase
OPCl_3	1290 sst	577 st 486 s		Film
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	1293 st			Lsg. CHCl_3
$[\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{PR}_2\text{CH}_2-]_2\text{Cl}_2$	1318 sst	565 st 527 m		Lsg. CH_3CN
	1316 sst			fest/KBr
			340 m	
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{PR}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{PR}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{PR}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2 \end{array} \right] \text{Cl}_2$	1312 sst	571 st 522 st		Nujol-Susp.
	1293 st, b			fest/KBr

P=O-Valenzschwingung bei 1187 cm^{-1} finden. Bei der Schulter handelt es sich offensichtlich um die symmetrische P=O-Streckschwingung, wenn man für den $-\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_3$ -Rest eine Pseudo- C_{3v} -Symmetrie annimmt. Die starke Bande würde dann einer entarteten Schwingung entsprechen.

II. Das Verhalten von ein- und mehrzähligen Phosphinen und Arsinen gegenüber SPCl_3

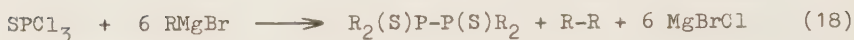
Das leicht zugängliche Thiophosphorylchlorid³¹⁾ und seine or-

31) G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. I, 2. Aufl., S. 477, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.

ganosubstituierten Homologen RPSCl_2 bzw. R_2PSCl ($\text{R} = \text{Alkyl}$, Aryl) eignen sich durch Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen hervorragend als Grundkörper für den Aufbau von symmetrischen und unsymmetrischen tertiären Phosphinsulfiden³²⁾ bzw. Tetraalkyl-biphosphin-disulfiden^{33,34,35,36)}:



($\text{R} = \text{Aryl}$, prim. Alkyl: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; $n > 5$)



($\text{R} = \text{prim. Alkyl}$: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; $n < 6$)

Auch eine durch AlCl_3 katalysierte Art Friedel-Crafts-Reaktion des SPCl_3 mit Aromaten ist bekannt^{37,38)}, bei welcher je nach dem molaren Verhältnis der Ausgangsverbindungen unterschiedliche Anteile von RPSCl_2 , R_2PSCl und R_3PS gebildet werden ($\text{R} = \text{Aryl}$). Zu all den bisher genannten Schwefelverbindungen des Phosphors kann man aber auch gelangen, wenn man SPCl_3 zur Schwefelübertragung auf die entsprechenden trivalenten Phosphorverbindungen verwendet. Der bedeutsame Einfluß, den hierbei die Substituenten am Phosphor auf die Reaktivität ausüben, wurde schon frühzeitig erkannt. So fanden z.B. H. Köhler und A. Micha-

32) M. Grayson und E. Griffith, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 2, S. 91, Interscience Publishers (John Wiley & Sons), New York 1965.

33) W. Strecker und Ch. Grossmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 63 (1916).

34) K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 704 (1959).

35) P. C. Crafts und J. S. Fox, J. chem. Soc. (London) 1968, 1416.

36) H. Niebergall und B. Langenfeld, Chem. Ber. 95, 64 (1962).

37) W. L. Jensen, C. A. 48, 13711 (1954).

38) L. Maier, Helv. Chim. Acta 47, 120 (1964).

elis³⁹⁾, daß S_2Cl_2 bereits unter Normalbedingungen Schwefel auf $(C_6H_5)_3PCl_2$ überträgt, während hierzu im Falle von PCl_3 hohe Temperaturen und Druck notwendig sind. Grundsätzlich müßten sich demnach z.B. durch $SPCl_3$ alle die trivalenten Phosphorverbindungen in die entsprechenden Thioderivate überführen lassen, deren Affinität zum Schwefel, d. h. deren Basizität, größer ist als diejenige von PCl_3 . Bis jetzt wurde aber von dem sehr vorteilhaften Verfahren, das $SPCl_3$ als sauberer Schwefelüberträger bietet, nur sehr wenig Gebrauch gemacht. Von einer Schwefeladdition an trivalente Phosphorverbindungen mittels $SPCl_3$ berichtete erstmals B. Gottlieb⁴⁰⁾ bei der Umsetzung von Arylphosphiten bzw. Diphenylchlorphosphin mit Thiophosphorylchlorid bei Temperaturen um 100° . Dabei stellte sich heraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zugabe kleiner Mengen PCl_3 erheblich vergrößert werden konnte. Auch bei der Umsetzung von Phenol mit $SPCl_3$ zeigte sich, welche bedeutsame katalytische Funktion dem PCl_3 -Molekül ganz allgemein bei Schwefelübertragungen zugesprochen werden muß, denn schon bei geringem Zusatz von PCl_3 ließ sich die Reaktionstemperatur beträchtlich senken und gleichzeitig eine Steigerung der Ausbeute an $(C_6H_5O)_3PS$ um über 80% erzielen⁴⁰⁾. Einen ähnlichen katalytischen Effekt bei Schwefelübertragungen üben auch $AlCl_3$, $FeCl_3$, P_2S_5 und S_2Cl_2 aus. Nach der Arbeit von B. Gottlieb⁴⁰⁾ findet sich dann lange nichts mehr in der Literatur über die Eigenschaft von $SPCl_3$ als Schwefelüberträger. Erst sehr viel später wird in einer unveröffent-

39) H. Köhler und A. Michaelis, Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 1053 (1876); 13, 463 (1880).

40) B. Gottlieb, J. Amer. chem. Soc. 54, 748 (1932).

lichten Arbeit⁴¹⁾ die Anlagerung von Schwefel an ein tertiäres aromatisches Phosphin durch SPCl_3 am Rande erwähnt. Auf dieselbe Weise gelang dann A. M. Aguiar und Mitarbeitern^{42,43)} auch die Darstellung weiterer tertiärer Phosphinsulfide. Dieses Verfahrens erinnerte man sich einige Jahre später wieder, als man nach einem geeigneten Schwefelüberträger für das tetratertiäre Phosphin $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ suchte³⁰⁾.

Nachdem es nun gelungen ist, bei der Oxydation von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ mit OPCl_3 salzartige Zwischenprodukte abzufangen^{4,5)}, erschien es angebracht, zu untersuchen, ob derartige Reaktionsprodukte auch bei der Einwirkung von tertiären Phosphinen und Arsinen auf SPCl_3 isolierbar sind.

II.1. Umsetzung von mono-, di- und tritertiären Phosphinen mit

SPCl_3

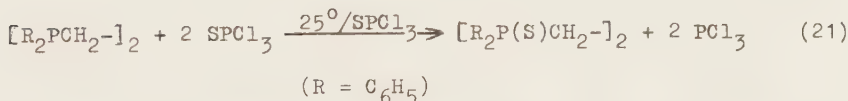
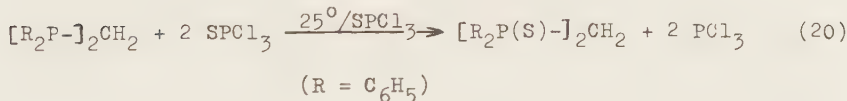
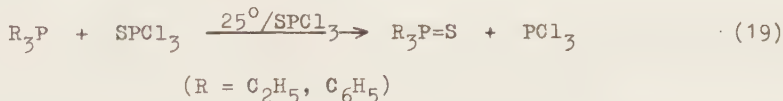
Setzt man Triäthylphosphin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$, Triphenylphosphin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ ²¹⁾, Bis(diphenylphosphino)-methan, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{CH}_2$, sowie 1.2-Bis(diphenylphosphino)-äthan, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2$ ²¹⁾ bei Raumtemperatur mit SPCl_3 um, wobei letzteres gleichzeitig als Lösungsmittel fungiert, so lassen sich beim Ausfällen mit Äther keine salzartigen Zwischenprodukte isolieren, wie sie bei der Reaktion mit OPCl_3 auftreten. Es erfolgt vielmehr direkt eine Schwefelübertragung vom SPCl_3 zum Phosphin unter Bildung der ebenfalls ätherunlöslichen entsprechenden bekannten Phos-

41) F. Ramirez und A. M. Aguiar, unveröffentlicht.

42) A. M. Aguiar, J. Giacin und A. Mills, J. Org. Chem. 27, 674 (1962).

43) A. M. Aguiar, J. Beisler und A. Mills, J. Org. Chem. 27, 1001 (1962).

phinsulfide $(C_2H_5)_3PS^{44,45)}$, $(C_6H_5)_3PS^{45,46)}$, $[(C_6H_5)_2P(S)-]_2CH_2^{47)}$ und $[(C_6H_5)_2P(S)CH_2-]_2^{23)}$, welche nahezu quantitativ und in ausserordentlich hoher Reinheit anfallen:



Das im Vergleich zu $OPCl_3$ unterschiedliche reaktive Verhalten des $SPCl_3$ gegenüber Phosphinen erklärt sich aus dem beträchtlich größeren Wert für die Phosphor-Chalkogen-Bindungslänge in den Thiophosphorylhalogeniden. Einige wichtige Daten sind zum Vergleich in Tab. 2 zusammengefaßt⁴⁸⁾.

Infolge der relativ lockeren P-S-Bindung gibt das $SPCl_3$ -Molekül leicht Schwefel an Verbindungen mit ausreichender Lewis-Basi-

44) A. Cahours und A. W. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. 104, 1 (1857).

45) L. Malatesta und R. Pizzotti, Gazz. chim. ital. 76, 167 (1946).

46) L. Horner und H. Oediger, Liebigs Ann. Chem. 627, 142 (1959).

47) K. Issleib und L. Baldauf, Pharm. Zentralhalle 99, 329 (1960).

48) C. M. Sneed und R. C. Brasted, Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. V, S. 133, D. van Nostrand Company Inc., New York 1963.

zität ab. Die Übertragung des Schwefels auf Phosphine erfolgt dabei direkt, ohne erkennbare Ausbildung einer stabilen Zwischenstufe.

Tab. 2. Einige charakteristische Daten von Phosphoryl- und Thio-phosphorylhalogeniden

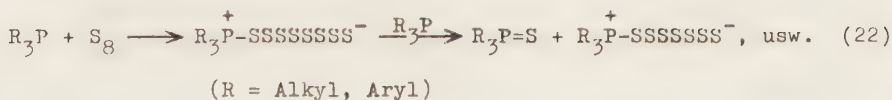
Verbindung	Abstand in Å		Schmp. (°C)	Sp. (°C)
	P-Halogen	P-Chalkogen		
POF ₃	1.52	1.56	-39.4	-39.8
POCl ₃	2.02	1.58	1.2	105.1
POBr ₃			56.0	189.5
PSF ₃	1.51	1.85	-148.8	-52.3
PSCl ₃	2.01	1.95	-35.0	125.0
PSBr ₃			37.0	206.0

Dieser quasi atomare Übertragungsmechanismus schließt vor allem auch die Bildung von schwierig abzutrennenden Nebenprodukten^{40,42,43,30)} aus, wie sie z.B. bei der Umsetzung von Phosphinen mit elementarem Schwefel^{44,49,50)} - dem gebräuchlichsten Verfahren zur Darstellung von Phosphinsulfiden - so häufig auftreten. Dabei werden die S₈-Ringe nur teilweise abgebaut, so daß in Nebenreaktionen auch Polysulfidderivate des betreffenden Phos-

49) R. Anschütz und W. O. Emery, Liebigs Ann. Chem. 253, 117 (1889).

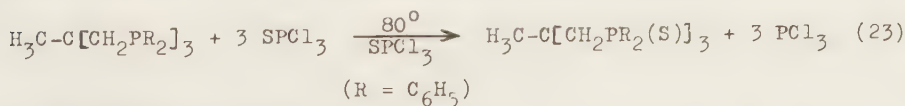
50) W. Broeker, J. prakt. Chem. 118, 287 (1928).

phins entstehen können⁵¹⁾:



Aus diesem Grunde bildet die Umsetzung von Phosphinen mit $SPCl_3$ eine bessere und elegantere präparative Möglichkeit zur Reindarstellung von Phosphinsulfiden. Ferner erscheint das Verfahren aufgrund der niedrigen erforderlichen Reaktionstemperatur speziell zur Addition von Schwefel an empfindliche Phosphine geeignet, wozu andere Methoden oft nur bedingt anwendbar sind.

Während die Schwefel-⁵²⁾ und Sauerstoffderivate²⁸⁾ von mono- und ditertiären Phosphinen bereits auf anderen Wegen dargestellt und vielfach eingehend beschrieben worden sind, fehlen diesbezügliche Angaben über tritertiäre Phosphine vollkommen. Nachdem im Rahmen der vorliegenden Arbeit bereits die Trioxo-Verbindung des 1.1.1-Tris(diphenylphosphino-methyl)-äthans erstmals beschrieben wurde, erschien es naheliegend, auch die Darstellung des entsprechenden Thioderivats vorzunehmen. Durch Umsetzung des tritertiären Phosphins mit $SPCl_3$ gelingt es, das gewünschte 1.1.1-Tris(diphenylthiophosphinyl-methyl)-äthan in überraschend hoher Ausbeute und Reinheit zu erhalten:



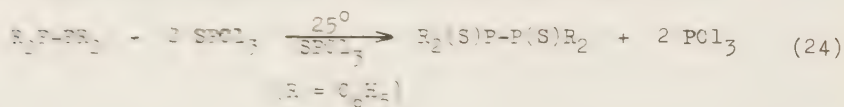
51) P. D. Bartlett und G. Meguerian, J. Amer. chem. Soc. 78, 3710 (1956).

52) cit. loc. 28), S. 168.

Die farblose, kristalline Verbindung schmilzt ohne Zersetzung bei 136° und löst sich, wie alle Vertreter dieser Verbindungs-
klasse, gut in Benzol und Alkoholen, aber nicht in Äther oder
Tetraäther.

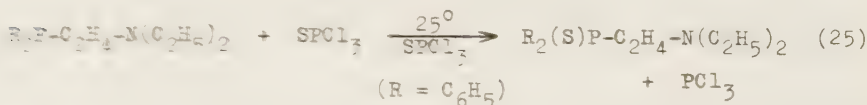
II.2. Umsetzung von Tetraphenyl-biphosphin mit SPCl_3

Während viele Reaktionen der Tetraorgano-biphosphine, beson-
ders bei höherer Temperatur, unter Spaltung der relativ schwach-
en P-P-Bindung verlaufen^{53,54)}, wobei die jeweiligen Diorga-
nophosphinderivate entstehen, bleibt bei der Umsetzung von Te-
traphenyl-biphosphin mit SPCl_3 die P-P-Gruppierung erhalten
und es entsteht das bekannte Tetraphenyl-biphosphin-disulfid^{56,55)}:



II.3. Umsetzung von 1-Diphenylphosphino-2-diäthylamino-athan mit SPCl_3

Auf die gleiche Weise, wie unter II.1. und II.2. beschrieben,
erhält man aus 1-Diphenylphosphino-2-diäthylamino-athan mit
 SPCl_3 bereits in der Kälte das bislang noch nicht bekannte 1-Di-
phenylthiophosphinyl-2-diäthylamino-athan:



Die farblose, kristalline Verbindung schmilzt bei 136-138° und

⁵³⁾ A. Michaelis und H. Köhler, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 807 (1877).

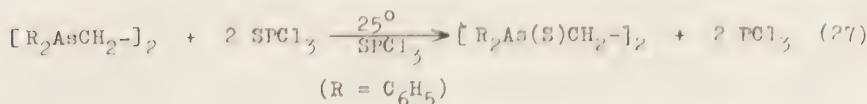
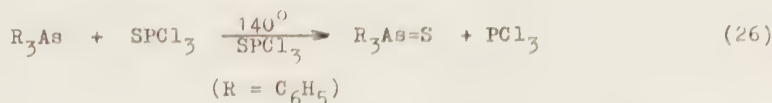
⁵⁴⁾ J. Hansen, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1505 (1888).

⁵⁵⁾ W. Köster und H. Eisenwald, Angew. Chem. 68, 791 (1956)

löst sich in Benzol und Alkohol, aber nicht in Äther.

II.4. Umsetzung von Triphenylarsin und 1,2-Bis(diphenylarsino)- äthan mit SPCl_3

Die Umsetzungen von mono- und ditertiären Arsinen, wie z.B. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCH}_2-]_2$, verlaufen genauso wie bei den analogen Phosphorverbindungen und führen zu den bekannten Arsinsulfiden $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsS}^{56,57}$ bzw. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{S})\text{CH}_2-]_2^{58}$, nur ist hierbei zur Bildung der Triphenyl-Verbindung eine ungewöhnlich hohe Reaktionstemperatur notwendig:



II.5. Diskussion der IR-Spektren

Die in Tab. 3 zusammengefaßten Organophosphin- und -arsinsulfide weisen im Bereich von 500 bis 630 cm^{-1} recht intensive Absorptionsbanden auf, die $\nu(\text{P-S})$ -Valenzschwingungen entsprechen. Die Disulfide $[\text{R}_2(\text{S})\text{P-}]_2\text{CH}_2$, $[\text{R}_2(\text{S})\text{PCH}_2-]_2$ und $[\text{R}_2(\text{S})\text{P-}]_2$, sowie das Trisulfid $\text{H}_3\text{C-C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{R}_2]_3$ (R = C_6H_5) zeigen in dem angegebenen Erwartungsbereich zwei P-S-Banden. Die Kopplung in den ge-

56) F. Zuckerkandl und M. Sinai, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2485 (1921).

57) F. Challenger, A. L. Smith und F. J. Paton, J. chem. Soc. (London) 1923, 1053.

58) A. Tzschach und W. Lange, Chem. Ber. 95, 1360 (1962).

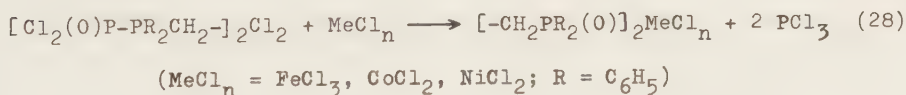
nannten Systemen ist offensichtlich doch so groß, daß eine Frequenzaufspaltung zu beobachten ist. Dies wurde im übrigen auch schon von J. Ellermann und D. Schirrmacher³⁰⁾ festgestellt.

Tab. 3. $\nu(\text{P}=\text{S})$ -Valenzschwingungen (in cm^{-1}) von ein- und mehratomigen Organophosphin- und -arsinsulfiden ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Verbindung	$\nu(\text{P}=\text{S})$	Phase
$(\text{O}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{S}$	535 st	Nujol-Susp.
$\text{R}_3\text{P}=\text{S}$	627 st	fest/KBr
$[\text{R}_2(\text{S})\text{P}-]_n\text{CH}_3$	628 m 615 m	Nujol-Susp.
$[\text{R}_2(\text{S})\text{P}(\text{CH}_3)-]_n$	625 st 610 st-sst 622 st 608 sst Raman	fest/KBr
$\text{H}_2\text{C}-\text{S}[(\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{R}_2)]_3$	627 st 614 st-sst	fest/KBr
$[\text{R}_2(\text{S})\text{P}-]_n$	633 sst 612 sst	Nujol-Susp.
$\text{R}_2(\text{S})\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	625 sst	Nujol-Susp.
$\text{R}_3\text{As}=\text{S}$	496 m-st	Nujol-Susp.
$[\text{R}_2(\text{S})\text{AsOCH}_2-]_n$	501 st	Nujol-Susp.

III. Das Verhalten von [1.2-Bis(dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium)-äthan]-dichlorid gegenüber FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 und TiCl_4

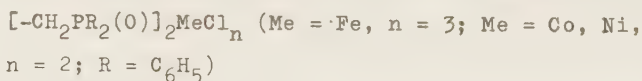
Nachdem es schon früher gelungen ist, durch Einwirkung von wasserfreien Metallhalogeniden auf Dichlorphosphoryl-triphenylphosphoniumchlorid gezielt Triphenylphosphinoxid-Metallhalogenid-1:1-Komplexe darzustellen¹⁹⁾, schien es von Interesse, auch das Verhalten von [1.2-Bis(dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium)-äthan]-dichlorid gegenüber Metallhalogeniden zu studieren. Dies wurde aber erst durch die Darstellung von Phosphorylhalogeniden ermöglicht, welche durch mehrzählige Organophosphine substituiert sind. Bringt man zu diesem Zweck Suspensionen, bzw. Lösungen von [1.2-Bis(dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium)-äthan]-dichlorid mit einem kleinen Überschuß von FeCl_3 , CoCl_2 und NiCl_2 zur Reaktion, so erfolgt die Bildung der entsprechenden 1.2-Bis(diphenylphosphinyl)-äthan-Metallchlorid-1:1-Komplexe mit Metall-Sauerstoff-Phosphor-Brücken:



Hierbei sind als Reaktionsmedium insbesondere offenkettige und cyclische Äther vorteilhaft, in denen sich die Metallhalogenide ausgezeichnet lösen. Nur die Darstellung der Nickelverbindung mußte in Acetonitril vorgenommen werden, nachdem in THF und Diäthyläther infolge der Unlöslichkeit von NiCl_2 keine Reaktion festgestellt werden konnte.

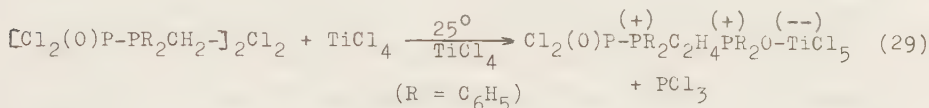
Nach Gl. (28) erhält man also nicht eventuell mögliche Chlometallat-Komplexe des Typs $\text{Cl}[\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{PR}_2\text{CH}_2-]_2\text{MeCl}_{n+1}$ (z.B. $\text{MeCl}_n = \text{FeCl}_3$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) oder $[\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{PR}_2\text{CH}_2-]_2\text{MeCl}_{n+2}$ (z.B. $\text{MeCl}_n = \text{CoCl}_2$, NiCl_2 ; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), vielmehr wird während der Reaktion PCl_3 abgespalten, sodaß die betreffenden Phosphinoxid-Komplexe resultieren. Die durchwegs feuchtigkeitsempfindlichen, farbigen Verbindungen besitzen definierte Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte und zeigen in Lösung geringe Leitfähigkeit. Aus Acetonitril können sie nur zum Teil umkristallisiert werden, da vermutlich infolge Dissoziation in die betreffenden Metallhalogenide und Phosphinoxid Zersetzung eintritt. Bei Einwirkung von Wasser entstehen die Metallhalogenid-Aquokomplexe, ebenfalls unter Abspaltung des ditertiären Phosphinoxids, welches sich durch seinen Schmelzpunkt (256°), sowie anhand des IR-Spektrums identifizieren läßt. Aus Tab. 4 gehen die charakteristischen Eigenschaften der neu dargestellten Phosphinoxid-Metallhalogenid-1:1-Komplexe hervor.

Tab. 4. Charakteristische Eigenschaften der Komplexe



Verbindung	Farbe	Schmp.	molare Leitfähigkeit in CH CN ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$)
$[-\text{CH}_2\text{PR}_2(\text{O})]_2\text{FeCl}_3$	gelb	245°	65.5 ($c = 2.7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l)
$[-\text{CH}_2\text{PR}_2(\text{O})]_2\text{CoCl}_2$	hellblau	335°	42.8 ($c = 3.1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l)
$[-\text{CH}_2\text{PR}_2(\text{O})]_2\text{NiCl}_2$	orange- braun	233°	23.4 ($c = 3.7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l)

Anders als in den vorangegangenen Fällen verläuft die Komplexbildung von $[\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{CH}_2-]_2\text{Cl}_2$ mit TiCl_4 . Löst man [1.2-Bis(dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium)-äthan]-dichlorid in einem Überschuß von TiCl_4 , so kristallisiert gemäß



das zitronengelbe, hygroskopische [(1-Diphenylphosphinyl-2-dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium)-äthan]-pentachlorotitanat(IV) aus. Bei dieser Reaktion wird offensichtlich nur ein Molekül PCl_3 abgespalten, so daß die zweite Dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium-Gruppierung intakt bleibt. Die Verbindung schmilzt bei $93-95^\circ$ und ist in Acetonitril löslich, in Lösung jedoch nur kurze Zeit beständig infolge Dissoziation in das ditertiäre Phosphinoxid, POCl_3 und TiCl_4 .

III.1. Diskussion der IR-Spektren

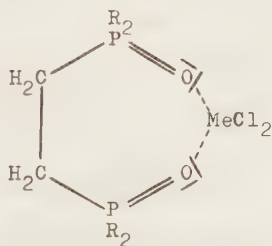
Die $\nu(\text{P}=\text{O})$ -Valenzschwingungen der Phosphinoxid-Metallhalogenid-Komplexe $[-\text{CH}_2\text{PR}_2(\text{O})]_2\text{MeCl}_n$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, n = 2; \text{Me} = \text{Fe}, n = 3; \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) sind im Vergleich zum 1.2-Bis(diphenylphosphinyl)-äthan langwellig verschoben, was für eine Koordination der Phosphinreste über Sauerstoff an die Metallhalogenide spricht. Das Elektronen spektrum des Kobaltkomplexes $[-\text{CH}_2\text{PR}_2(\text{O})]_2\text{CoCl}_2$ (Lsg. CH_3CN) zeigt die für tetraedrische Kobalt(II)-Verbindungen charakteristische Bande bei 17153 bzw. 14815 cm^{-1} , die dem Übergang $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$ entspricht. Die ebenfalls zu erwartenden Banden der Übergänge $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_2(\text{F})$ und $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})$

werden infolge ihrer geringen Intensität nicht beobachtet. Aufgrund dieser tetraedrischen Anordnung muß der Phosphinoxidrest zwangsläufig über die beiden Sauerstoffatome an das Kobalt gebunden sein. Dafür sprechen auch die beiden $\nu(\text{P=O})$ -Absorptionsbanden im IR-Spektrum (vgl. Tab. 5).

Tab. 5. $\nu(\text{P-O-Me})$ - und $\nu(\text{Me-Cl})$ -Valenzschwingungen (in cm^{-1})
von Phosphinoxid-Metallhalogenid-Komplexen ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O-Me})$ bzw. $\nu(\text{P=O})$	$\nu(\text{Me-Cl})$	Phase
$[-\text{CH}_2\text{PR}_2(\text{O})]_2$	1192 sst 1180 sst		fest/KBr
$[-\text{CH}_2\text{PR}_2(\text{O})]_2\text{FeCl}_3$	1169 sst 1132 sst		fest/KBr
		391 m (E) 292 m (A_1)	Nujol-Susp.
$[-\text{CH}_2\text{PR}_2(\text{O})]_2\text{CoCl}_2$	1165 sch 1152 sst		fest/KBr
		342 m (B_2) 305 m (A_1)	Nujol-Susp.
$[-\text{CH}_2\text{PR}_2(\text{O})]_2\text{NiCl}_2$	1188 sst 1177 sst		fest/KBr
		345 m (B_2) 330 m (A_1)	Nujol-Susp.
$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{P}}}-\text{C}_2\text{H}_4-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{P}}}-\text{O}-\text{TiCl}_5$	1285 sst 1050 sst	336 st, b	fest/KBr

In Tab. 5 sind auch die CoCl_2 -Valenzschwingungen zugeordnet. Bei Annahme von Pseudo- C_{2v} -Symmetrie für diesen Komplex entspricht die kürzere Bande der B_2 - und die längerwellige der A_1 -Schwingung. In der Nickelverbindung liegen ganz analoge Verhältnisse vor. Im Elektronenspektrum (in Reflexion gegen MgO gemessen) treten bei 7463 bzw. 15384 cm^{-1} zwei Banden auf, die aufgrund ihrer Lage und Intensität für tetraedrisch konfiguriertes Ni^{2+} charakteristisch sind und die den Übergängen ${}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{A}_2(\text{F})$ bzw. ${}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{P})$ entsprechen. Für die Kobalt- und Nickelkomplexe schlagen wir aus den Daten der IR- und Elektronenspektren folgendes Strukturmodell vor:

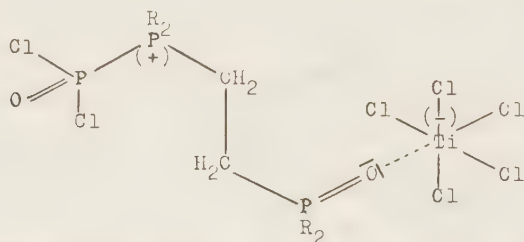


Abbild. 2. Strukturmodell für die Komplexe $[-\text{CH}_2\text{PR}_2(\text{O})]_2\text{MeCl}_2$
($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Schwieriger ist die Interpretation des IR-Spektrums des Komplexes $[-\text{CH}_2\text{PR}_2(\text{O})]_2\text{FeCl}_3$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Es treten nämlich zwei gegenüber dem entsprechenden Phosphinoxid langwellig verschobene Banden auf, die ebenfalls für eine Koordination der beiden O-Atome an das Eisen sprechen. Allerdings würde dies die für $\text{Fe}(\text{III})$ -Verbindungen ungewöhnliche Koordinationszahl 5 voraussetzen, wofür es bisher noch kein Beispiel gibt. Weitere, insbesondere magnetochemische Untersuchungen müssen hier noch vor-

genommen werden.

Das IR-Spektrum der Titanverbindung $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{PR}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PR}_2\text{O}-\text{TiCl}_5$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) zeigt bei 1285 und 1050 cm^{-1} zwei starke Absorptionen, welche P-O-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Während es sich bei der längerwelligen zweifelsohne um $\nu_{\text{as}}(\text{P-O-Ti})$ handelt, spricht die Bande bei 1285 cm^{-1} eindeutig für eine P=O-Doppelbindung. Aufgrund dieses Verhaltens kann man annehmen, daß in der Verbindung eine P-P-Bindung erhalten geblieben ist. Sowohl die IR-Spektren als auch die Analysenwerte sprechen für folgendes Strukturmodell:



Abbild. 3. Strukturmodell für $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{PR}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PR}_2\text{O}-\text{TiCl}_5$
($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeine Vorbemerkungen

I.1. Arbeitsmethodik

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen und sämtliche in dieser Arbeit beschriebenen Umsetzungen werden unter striktem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und -sauerstoff in einer sorgfältig gereinigten N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Das Schutzgas wird mit einem Katalysator⁵⁹⁾ bei ca. 70° , sowie einer Chrom-(II)-salzlösung von letzten Spuren O_2 befreit und anschließend durch Waschen mit conc. H_2SO_4 , KOH und P_4O_{10} nachhaltig getrocknet. Alle verwendeten Lösungsmittel werden absolutiert und im N_2 -Strom destilliert.

I.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Das handelsübliche Phosphorylchlorid wird zur Entfernung von HCl-Spuren⁶⁰⁾ über Silicagel aufbewahrt und bei Bedarf frisch destilliert.

Phosphorylbromid wird nach Literaturangaben⁶¹⁾ dargestellt und gereinigt.

Triphenylphosphin und Thiophosphorylchlorid wurden freundlicherweise von der Badischen Anilin & Soda-Fabrik, Ludwigshafen bzw. von den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, zur

59) Katalysator zur Reinigung von Gasen, Hersteller: Badische Anilin & Soda-Fabrik, Ludwigshafen

60) S. T. Bowden und A. R. Morgan, Phil. Mag. 29, 367 (1940).

61) O. Hönigschmid und F. Hirschbold-Wittner, Z. anorg. allg. Chem. 243, 355 (1940).

Verfügung gestellt.

Bis(diphenylphosphino)-methan⁶¹⁾, 1,2-Bis(diphenylphosphino)-äthan⁶²⁾, 1,1,1-Tris(diphenylphosphino-methyl)-äthan⁶²⁾ und 1-Diphenylphosphino-2-diäthylamino-äthan⁶³⁾ erhält man durch Spaltung von Triphenylphosphin mit Natrium in fl. NH_3 bei -78° und nachfolgende Umsetzung mit den entsprechenden Alkylhalogeniden. Hierbei empfiehlt es sich, das handelsübliche NH_3 sorgfältig über Natrium vorzutrocknen. Auf ähnliche Weise läßt sich auch 1,2-Bis(diphenylarsino)-äthan darstellen⁶⁴⁾.

Triäthylphosphin⁶⁵⁾ wird durch Umsetzung von PBr_3 mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ erhalten und anschließend einer speziellen Reinigung⁶⁶⁾ unterworfen.

Die Synthese von Tetraäthyl-bisphosphin⁶⁷⁾ erfolgt durch Vereinigung äquivalenter Mengen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCl}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$. Das dazu erforderliche reine Diphenylphosphin wird nach der Vorschrift von W. Müller⁶⁸⁾ gewonnen.

Triphenylarsin⁶⁹⁾ und Triphenylstibin⁶⁹⁾ entstehen bei der Reaktion von AsCl_3 bzw. SbCl_3 mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{MgCl}$.

61) W. Kevernack und H. E. Watson, J. chem. Soc. (London) 1962, 1490.

62) K. Iseli und R. Meacker, Chem. Ber. 89, 1066 (1956).

63) J. Chatt und F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1952, 510.

64) H. Siffert, Ber. Buns. chem. Ges. 90, 100 (1967).

65) K. E. Slatts und H. Jackwerke, Ber. Buns. chem. Ges. 90, 596 (1967).

66) W. Müller, Dissertation, Erlangen 1967.

67) H. E. Kevernack, J. R. S. 1, 1174 (1967).

I.3. Bemerkungen zu den Analysen

Zur Bestimmung von Halogen, Phosphor, Arsen, Schwefel und Metallen werden die Substanzen zunächst nach B. Wurtzschmitt⁶⁹⁾ mit Na_2O_2 und Äthylenglykol in der Parr-Bombe aufgeschlossen. Halogen wird durch Fällern mit AgNO_3 auf potentiometrischem Wege bestimmt. Phosphor wird bei Anwesenheit von Metallen zunächst als Phosphormolybdat abgetrennt, hierauf als MgNH_4PO_4 umgefällt und nach dem Glühen als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ausgewogen. Nach derselben Methode wird auch Arsen bestimmt. Die Bestimmung von Schwefel erfolgt ebenfalls gravimetrisch als BaSO_4 . Titan und Eisen lassen sich in Form von TiO_2 bzw. Fe_2O_3 quantitativ erfassen. Kobalt und Nickel werden als $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][\text{SCN}]_2$ ⁷⁰⁾ bzw. Nickel-diacetyldioxim gefällt und zur Auswaage gebracht. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden nach den Methoden der Mikroelementaranalyse bestimmt.

I.4. Bemerkungen zu den Messungen

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR 7-Gitterspektrograph mit NaCl-Vorzerlegungsprisma. Für den langwelligen Bereich ($< 700 \text{ cm}^{-1}$) wurde hierbei eine CsJ-Austauschoptik verwendet.

Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker HFX 4-2-Gerät bei einer Frequenz von 26.4 MHz und H_3PO_4 als Standard vermessen.

69) B. Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 27 (1950).

70) G. Spacu und J. Dick, Z. analyt. Chem. 71, 97 (1927).

Für die Aufnahme und Interpretation dieser Spektren danke ich Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Geibel, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, sowie Herrn Dr. M. Murray, Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig.

Die Registrierung der Elektronenspektren erfolgte mit einem Beckman DK-2A-Gerät in Reflexion bzw. in Lösung.

Molekulargewichtsbestimmungen wurden osmometrisch mit einem Mechrolab-Osmometer, Modell 501 A der Firma Hewlett-Packard bzw. nach der Methode von K. Rast⁷¹⁾ durchgeführt.

Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem Lyotest-Instrument der Firma Lautenschläger, München, sowie dem Modell LF 39 der Wiss.-Techn. Werkstätten, Weilheim bei 50 bzw. 400 Hz vorgenommen.

Zur Aufnahme der Raman-Spektren diente ein CODERG-Spektralphotometer, Modell PH 1 mit Spectra Physics Helium-Neon-Laser.

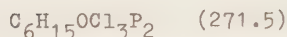
II. Das Verhalten von ein- und mehrzähligen Phosphinen gegen- über OPCl_3

II.1. Dichlorphosphoryl-triäthylphosphonium-chlorid:

Zu einer Lösung von 10 ml (137 mmol) OPCl_3 in 25 ml Äther wird unter lebhaftem Rühren bei -78° eine Lösung von 2,37 g (20,06 mmol) Triäthylphosphin in 30 ml Äther getropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur filtriert man (G 4) von nebenher gebildeten orangefarbenen Verunreinigungen ab und ergt die

⁷¹⁾ K. Rast, Ber. stein. chem. Ges. 55, 1051 (1922); ibid. 55, 3727 (1922).

erhaltene farblose Lösung i. Vak. ein. Die zurückbleibende, farblose, weiche Kristallmasse wird in wenigen ml CHCl_3 gelöst und durch Zugabe von 30 ml Äther ein farbloses Öl ausgefällt, welches nach Abdekantieren der ätherischen Phase i. Vak. von Lösungsmittelresten befreit und durch Abkühlen auf -30° schließlich zur Kristallisation gebracht wird. Schmp. $27-28^\circ$.



Ber. C 26.54 H 5.57 Cl 39.18 P 22.82

Gef. C 25.64 H 5.60 Cl 40.10 P 23.13

Hydrolyse von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$:

0,73 g (2.7 mMol) Dichlorphosphoryl-triäthylphosphoniumchlorid werden unter Rühren in 10 ml 2n NaOH eingetragen und 30 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten schüttelt man die farblose Lösung zweimal mit je 10 ml Äther aus, trocknet die organische Phase mit CaCl_2 und destilliert das Lösungsmittel ab. Der farblose Rückstand von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$ wird zweimal aus Benzol/Petroläther umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Farblose Kristalle vom Schmp. 48° , Sp. etwa 240° . Löslich in Wasser, Äther und Alkoholen, unlöslich in wenig polaren Solventen.

II.2. Umsetzung von Tetraphenyl-biphosphin mit OPCl_3 :

2,48 g (10.9 mMol) Tetraphenyl-biphosphin werden in 20 ml (ca. 280 mMol) OPCl_3 gelöst und unter Rühren 12 Stdn. auf 50° erwärmt. Hierauf wird das überschüssige Phosphorylchlorid bei

Raumtemperatur i. Vak. abgezogen, von orangefarbenen Beiprodukten abfiltriert (G 4) und das schwach gelbliche, ölige Filtrat einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen, nachdem es offensichtlich nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Bei einem Druck von etwa 0.5 Torr und Temperaturen zwischen 140 und 160° geht eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit über, bei der es sich wahrscheinlich um ein Gemisch aus $(C_6H_5)_2POCl$ und $(C_6H_5)_2PCl$ handelt.

Gef. C 61.95 H 3.40 Cl 15.07 P 12.32

II.3. [1.2-Bis(dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium)-äthan]-
dichlorid:

4,73 g (11.9 mMol) 1.2-Bis(diphenylphosphino)-äthan werden bei Raumtemperatur unter lebhaftem Rühren in 20 ml (ca. 280 mMol) $OPCl_3$ eingetragen, wobei sich das Phosphin unter Wärmeentwicklung auflöst. Nach dem Erkalten versetzt man mit 50 ml Diäthyläther, worauf sich ein farbloses Öl abscheidet, welches durch wiederholtes Abschrecken auf -190° schließlich zur Kristallisation gebracht werden kann. Das farblose Produkt wird abfiltriert (G 3), einige Male mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 120-122°. Ausbeute etwa 90%.

$C_{26}H_{24}O_2Cl_6P_4$ (705.1)

Ber. C 44.29 H 3.43 Cl 30.17 P 17.57

Gef. C 43.76 H 3.51 Cl 29.04 P 17.62

Mol.-Gew.: 617 (kryoskopisch in Campher)

Hydrolyse von $[\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2-]_2\text{Cl}_2$:

2,84 g (ca. 4 mMol) [1.2-Bis(dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium)-äthan]-dichlorid werden unter Kühlung mit 20 ml wässriger 2n NaOH versetzt und unter schwachem Erwärmen 1 Stde. gerührt. Das entstandene 1.2-Bis(diphenylphosphinyl)-äthan wird abfiltriert (G 3) und mehrfach mit Wasser und Äther gewaschen. Man kristallisiert aus Äthanol oder Isopropanol um und trocknet die farblosen Kristalle i. Vak. Schmp. 256° (Lit.²³): 252°)

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{P}_2$ (430.4)

Ber. C 72.55 H 5.62 P 14.39

Gef. C 71.33 H 5.68 P 14.15

Aus dem wässrigen Filtrat erhält man beim Einengen und Abkühlen $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, welches noch mit etwas NaCl und NaOH verunreinigt ist. Die Identifikation des Phosphits erfolgte auf IR-spektroskopischem Wege.

II.4..[1.1-Bis(dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium-methyl)-1-(diphenylphosphino-methyl)-äthan]-dichlorid:

5,01 g (ca. 8 mMol) 1.1.1-Tris(diphenylphosphino-methyl)-äthan werden unter kräftigem Rühren in 20 ml (ca. 280 mMol) frisch destilliertem, HCl-freiem OPCl_3 gelöst und 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Man läßt abkühlen, versetzt die gelbe Lösung mit 75 ml Diäthyläther und rührt noch eine weitere Stunde. Der ausgefallene blaßgelbe Feststoff wird abfiltriert (G 3), gründlich mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Schmp. ca. 98° . Ausbeute etwa 90%.

$C_{41}H_{39}Cl_6O_2P_5$ (931.4)

Ber. C 52.87 H 4.22 Cl 22.84 P 16.62

Gef. C 51.16 H 4.19 Cl 22.13 P 16.56

Hydrolyse von [1.1-Bis(dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium-methyl)-1-(diphenylphosphino-methyl)-äthan]-dichlorid:

1,26 g (ca. 1.3 mMol) [1.1-Bis(dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium-methyl)-1-(diphenylphosphino-methyl)-äthan]-dichlorid werden unter Rühren mit 30 ml wässriger, sauerstofffreier 2n NaOH versetzt und 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Die erhaltene Suspension wird filtriert (G 3), der zurückbleibende farblose Feststoff gründlich mit N_2 -gesättigtem Wasser gewaschen, in 10 ml heißem Isopropanol gelöst und i. Vak. eingeeengt. Man versetzt hierauf mit 50 ml Diäthyläther, filtriert (G 3) und trocknet das zurückbleibende farblose 1.1.1-Tris(diphenylphosphinyl-methyl)-äthan nach mehrfachem Waschen mit Äther i. Vak. Schmp. 198-200°. Ausbeute etwa 80%.

Dasselbe Produkt wird auch erhalten, wenn man nicht unter Luftausschluß arbeitet.

$C_{41}H_{39}O_3P_3$ (672.7)

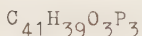
Ber. C 73.21 H 5.84 P 13.81

Gef. C 73.13 H 6.18 P 14.36

1.1.1-Tris(diphenylphosphinyl-methyl)-äthan durch Oxydation mit Brom im alkalischen Medium:

Zu einer Suspension von 1,13 g (ca. 1.8 mMol) 1.1.1-Tris(diphenylphosphino-methyl)-äthan in 25 ml wässriger 2n NaOH

tropft man unter Rühren 30 ml (ca. 7.5 mMol Br_2) gesättigtes Bromwasser und erwärmt 15 min auf 100° . Nach dem Erkalten wird filtriert (G 3) und die farblose Substanz zweimal aus Isopropanol umkristallisiert. Schmp. $198-200^\circ$.



Ber. C 73.21 H 5.84 P 13.81

Gef. C 72.67 H 5.92 P 14.47

III. Das Verhalten von ein- und mehrzähligen Phosphinen und Arsinen gegenüber SPCl_3

III.1. Umsetzung von mono-, di- und tertiären Phosphinen mit



Allgemeine Vorschrift: Das tertiäre Phosphin wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit einem Überschuß von Thiophosphorylchlorid versetzt, wobei es sich unter Wärmeentwicklung auflöst. Hierauf wird die klare Lösung ggf. noch einige Minuten schwach erwärmt, etwas eingeengt und zu der erkalteten Lösung etwa das doppelte Volumen Äther gegeben. Das ausfallende farblose Phosphinsulfid wird abfiltriert (G 3), mehrfach mit Äther gewaschen und aus Alkohol bzw. Benzol/Aceton umkristallisiert. Das Trocknen der Verbindungen erfolgt i. Vak.

Die Umsetzung von Triäthylphosphin mit SPCl_3 muß wegen der Ätherlöslichkeit von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PS}$ in n-Heptan oder anderen wenig polaren Solvenzien vorgenommen werden. Hier ist auch häufig die Bildung orangefarbiger Nebenprodukte zu beobachten, was wohl auf Verunreinigungen im eingesetzten Triäthylphosphin zurückzuführen ist. In diesem Falle digeriert man die ausgefallene Fest-

substanz mit Äther und entfernt die störenden Beiprodukte durch Filtrieren (G 4).

a) Triäthylphosphinsulfid, $(C_2H_5)_3P$ S

Ansatz: 6,3 g (53.4 mMol) $(C_2H_5)_3P$ und 10 ml (ca. 140 mMol)



Ausbeute: ca. 80%

$C_6H_{15}PS$ (294.4)

Ber. C 47.97 H 10.06 P 20.62 S 21.35

Gef. C 48.10 H 10.08 P 21.01 S 20.85

b) Triphenylphosphinsulfid, $(C_6H_5)_3P$ S

Ansatz: 2,62 g (10 mMol) $(C_6H_5)_3P$ und 15 ml (ca. 200 mMol)



Ausbeute: 80%

$C_{18}H_{15}PS$ (294.4)

Ber. C 73.45 H 5.14 P 10.52 S 10.89

Gef. C 73.67 H 4.89 P 10.07 S 10.37

c) Bis(diphenylthiophosphinyl)-methan, $[(C_6H_5)_2P(S)-]_2CH_2$

Ansatz: 1,78 g (ca. 4.6 mMol) $[(C_6H_5)_2P-]_2CH_2$ und 15 ml



Ausbeute: ca. 70%

$C_{25}H_{22}P_2S_2$ (448.5)

Ber. C 66.95 H 4.94 P 13.81 S 14.30

Gef. C 68.76 H 5.27 P 14.23 S 14.76

d) 1.2-Bis(diphenylthiophosphinyl)-äthan, $[(C_6H_5)_2P(S)CH_2-]_2$

Ansatz: 3,98 g (10 mMol) $[(C_6H_5)_2PCH_2-]_2$ und 15 ml (ca. 200 mMol) $SPCl_3$

Ausbeute: 80%

$C_{26}H_{24}P_2S_2$ (462.5)

Ber. C 67.51 H 5.23 P 13.34 S 13.86

Gef. C 67.75 H 5.45 P 12.67 S 14.30

e) 1.1.1-Tris(diphenylthiophosphinyl-methyl)-äthan,

$H_3C-C[CH_2P(S)(C_6H_5)_2]_3$

Ansatz: 2,93 g (ca. 4.7 mMol) $H_3C-C[-CH_2P(C_6H_5)_2]_3$ und 20 ml (ca. 280 mMol) $SPCl_3$

Ausbeute: ca. 80%

Temperatur: 80°

$C_{41}H_{39}P_3S_3$ (720.8)

Ber. C 68.31 H 5.45 P 12.89 S 13.35

Gef. C 68.40 H 5.60 P 13.26 S 13.38

III.2. Tetraphenyl-biphosphin-disulfid; $[(C_6H_5)_2P(S)-]_2$:

Zu einer Lösung von 3,26 g (ca. 8.8 mMol) $[(C_6H_5)_2P-]_2$ in 30 ml Äther tropft man 20 ml (ca. 280 mMol) $SPCl_3$ und rührt etwa 1 Stde. bei Raumtemperatur. Hierauf werden das Lösungsmittel und überschüssiges $SPCl_3$ i. Vak. abgezogen und der gelbliche Rückstand mit 10 ml THF zur Lösung gebracht. Bei Zugabe von 30 ml n-Heptan wird ein farbloser Feststoff abgeschieden, welcher abfiltriert (G 3), mit n-Heptan gewaschen und aus Benzol/Äthanol umkristallisiert wird. Man trocknet i. Vak.

$C_{24}H_{20}P_2S_2$ (434.5)

Ber. C 66.34 H 4.64 P 14.26 S 14.76

Gef. C 66.91 H 4.56 P 14.06 S 14.58

III.3. 1-Diphenylthiophosphinyl-2-diäthylamino-äthan,

$C_6H_5)_2(S)PC_2H_4N(C_2H_5)_2$:

Zu einer Lösung von 0,86 g (ca. 3 mMol) $(C_6H_5)_2PC_2H_4N(C_2H_5)_2$ in 10 ml Äther fügt man bei Raumtemperatur 10 ml (ca. 140 mMol) $SPCl_3$. Es beginnen sich sofort farblose Kristalle abzuscheiden, welche nach etwa 1 Stde. abfiltriert (G 3), mehrfach mit Äther gewaschen und nach dem Umkristallisieren aus n-Propanol i. Vak. getrocknet werden. Ausbeute ca. 70%. Schmp. 136-138°.

$C_{18}H_{24}NPS$ (317.4)

Ber. C 68.11 H 7.62 N 4.41 P 9.76 S 10.10

Gef. C 66.54 H 7.75 N 4.80 P 9.98 S 9.73

III.4. Umsetzung von ein- und mehrzähligen Arsinen mit $SPCl_3$

a) Triphenylarsinsulfid, $(C_6H_5)_3AsS$:

1,3 g (ca. 4.2 mMol) Triphenylarsin werden in 10 ml (ca. 140 mMol) $SPCl_3$ gelöst und 20 Stdn. im Einschlußrohr bei 140° zur Reaktion gebracht. Nach dem Erkalten engt man die farblose Lösung i. Vak. ein und fällt durch Zusatz von 30 ml Petroläther farblose, stark glänzende Nadeln aus, welche filtriert (G 3), mit Petroläther gewaschen und nach zweimaligem Umkristallisieren aus Isopropanol i. Hochvak. getrocknet werden. Schmp. 162°. Ausbeute etwa 60%.

$C_{18}H_{15}AsS$ (338.3)

Ber. C 63.91 H 4.47 As 22.14 S 9.48

Gef. C 63.99 H 4.56 As 23.00 S 9.71

b) 1.2-Bis(diphenylthioarsinyl)-äthan, $[(C_6H_5)_2As(S)CH_2-]_2$:

Man löst 2,28 g (ca. 4.7 mMol) 1.2-Bis(diphenylarsino)-äthan in 20 ml (ca. 280 mMol) $SPCl_3$ und rührt 2 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach Abziehen des überschüssigen $SPCl_3$ i. Vak. hinterbleibt ein gelbliches, öliges Produkt, welches mit 30 ml Petroläther versetzt, kurz aufgerührt und durch Abschrecken auf -190° zur Kristallisation gebracht wird. Nach dem Auftauen filtriert man die erhaltene Suspension, wäscht mit 20 ml Petroläther nach und löst die schwach gelbliche Substanz in 10 ml Benzol. Beim Versetzen mit dem fünffachen Volumen n-Heptan fallen fast farblose Kristalle aus, welche filtriert (G 3) und i. Vak. getrocknet werden. Schmp. 197° unter Zersetzung. Ausbeute ca. 65%.

$C_{26}H_{24}As_2S_2$ (550.4)

Ber. C 56.73 H 4.39 As 27.22 S 11.65

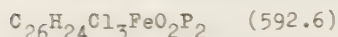
Gef. C 54.99 H 4.51 As 26.67 S 11.11

IV. Das Verhalten von [1.2-Bis(dichlorphosphoryl)-diphenylphosphonium)-äthan]-dichlorid gegenüber wasserfreien Metallhalogeniden

a) [1.2-Bis(diphenylphosphinyl)-äthan]-eisen(III)chlorid:

Zu einer Suspension von 6,2 g (ca. 8.8 mMol) [1.2-Bis(dichlorphosphoryl)-diphenylphosphonium)-äthan]-dichlorid in 25 ml Äther tropft man eine zuvor filtrierte (G 3) Lösung von 3,15 g (ca. 19.3 mMol) wasserfreiem $FeCl_3$ in 20 ml Äther und erwärmt etwa 1

Stde. zum Sieden. Der dabei sich bildende gelbe Niederschlag wird abfiltriert (G 3) und das überschüssige FeCl_3 mit reichlich Äther bzw. THF ausgewaschen. Die zurückbleibende gelbe Substanz wird aus Acetonitril/Äther umgefällt und i. Vak. getrocknet. Schmp. 245° . Löslich in Acetonitril. Ausbeute ca. 60%.

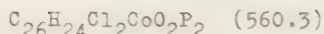


Ber. C 52.70 H 4.08 Cl 17.95 Fe 9.42

Gef. C 53.51 H 4.58 Cl 17.25 Fe 10.73

b) [1.2-Bis(diphenylphosphinyl)-äthan]-kobalt(II)chlorid:

Zu einer Suspension von 4,7 g (ca. 6.7 mMol) [1.2-Bis(dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium)-äthan]-dichlorid in 25 ml THF tropft man eine Lösung von 2,07 g (ca. 15.9 mMol) wasserfreiem CoCl_2 in 30 ml THF und rührt einige Stdn. Die ausgefallene hellblaue Verbindung wird abfiltriert (G 3), gründlich mit Äther und THF gewaschen und nach dem Umfällen aus Acetonitril/Äther i. Vak. getrocknet. Schmp. 335° . Löslich in Acetonitril, unlöslich in weniger polaren Solvenzien. Ausbeute etwa 75%.



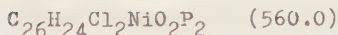
Ber. C 55.73 H 4.32 Cl 12.66 Co 10.52

Gef. C 55.77 H 4.34 Cl 13.12 Co 10.43

c) [1.2-Bis(diphenylphosphinyl)-äthan]-nickel(II)chlorid:

In eine Lösung von 3,7 g (ca. 5.3 mMol) $[\text{Cl}_2(\text{O})\text{PP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2]_2\text{Cl}_2$ werden 2,1 g (ca. 16 mMol) wasserfreies NiCl_2 eingetragen und unter lebhaftem Rühren 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Es entsteht eine orangefarbene Lösung, welche von nicht umgesetztem NiCl_2 abfil-

triert (G 3) und i. Vak. bis zur Trockene eingengt wird. Der Rückstand wird mit wenigen ml Acetonitril aufgenommen und durch Zugabe von 50 ml Äther orangebraune Kristalle ausgefällt, die abfiltriert (G 3), sorgfältig mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Schmp. 233° . Löslich nur in stark polaren Solvenzien. Ausbeute etwa 70%.

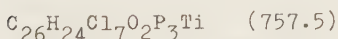


Ber. C 55.76 H 4.32 Cl 12.66 Ni 10.48

Gef. C 54.57 H 4.74 Cl 12.13 Ni 10.16

d) 1-(Diphenylphosphinyl)-2-(dichlorophosphoryl-diphenylphosphonium)-äthan]-pentachlorotitanat(IV):

Zu 4,5 g (ca. 6.5 mMol) feinverteiltem $[\text{Cl}_2(\text{O})\text{PP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2-]_2\text{Cl}_2$ läßt man bei Raumtemperatur und unter lebhaftem Rühren 4,75 g (ca. 25 mMol) TiCl_4 tropfen. Es entsteht eine gelbe Lösung, aus welcher allmählich zitronengelbe Kristalle auszufallen beginnen. Man zieht das überschüssige TiCl_4 i. Vak. ab, löst den Rückstand in wenigen ml Acetonitril und fällt durch Zugabe von 50 ml Äther und raschem Abkühlen auf -30° den stark hygroskopischen Titankomplex aus, welcher abfiltriert (G 3) und sorgfältig i. Vak. getrocknet wird. Schmp. $93-95^{\circ}$. Ausbeute ca. 80%.



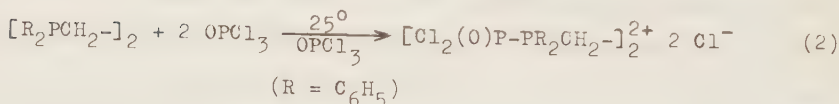
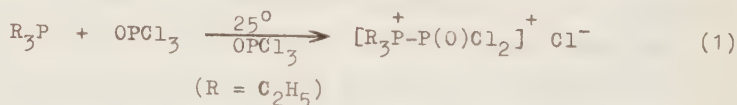
Ber. C 41.23 H 3.19 Cl 32.77 P 12.27 Ti 6.32

Gef. C 39.30 H 3.29 Cl 32.44 P 12.86 Ti 6.11

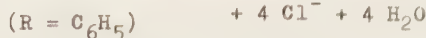
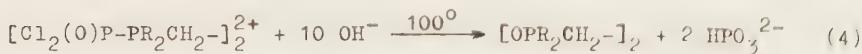
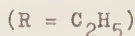
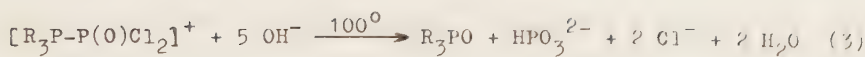
ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Substitution von Cl^- -Ionen am Phosphorylchlorid, OPCl_3 durch ein- und mehrzählige tertiäre Organylphosphine sowie mit deren vergleichweisem Verhalten gegenüber SPCl_3 . In einem weiteren Teil der Abhandlung wird auf das komplexchemische Verhalten phosphinsubstituierter Phosphorylchloride gegenüber wasserfreien Metallhalogeniden eingegangen.

Bei der Einwirkung von mono- und ditertiären Organylphosphinen auf OPCl_3 läßt sich in einer nukleophilen Austauschreaktion jeweils ein Halogenidion im OPCl_3 -Molekül durch eine tertiäre Phosphingruppe unter Knüpfung einer P-P-Bindung ersetzen:

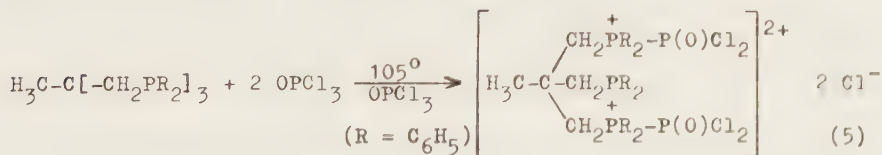


Die farblosen Dichlorphosphoryl-phosphoniumsalze sind extrem hygroskopisch und besitzen aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen in Aceton Elektrolytcharakter. Beim alkalischen Abbau der salzartigen Verbindungen in wässriger Lösung wird unter Lösung der P-P-Bindung PCl_3 abgespalten, so daß als Reaktionsprodukte neben $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ die betreffenden Phosphinoxide erhalten werden:

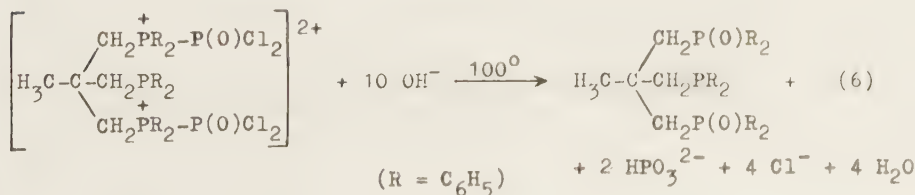


Die phosphinsubstituierten Phosphorylchloride sind somit als Zwischenprodukte bei der Oxydation von tertiären Phosphinen mit $OPCl_3$ aufzufassen und bieten eine neue, bequeme präparative Möglichkeit zur Reindarstellung von Phosphinoxiden.

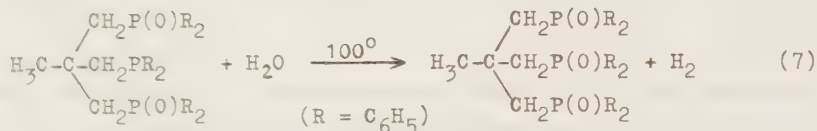
Bei der Einwirkung des tertiären Phosphins $H_3C-C[CH_2P(C_6H_5)_2]_3$ auf $OPCl_3$ können infolge der sterischen Hinderung durch das Neopentagerüst nur zwei Phosphingruppen als nukleophile Angriffszentren im Sinne der Halogenid-Austauschreaktion wirken, so daß in diesem Falle eine freie, nicht quarternisierte Diphenylphosphingruppe im Molekül verbleibt:



Der ionogene Charakter dieser Verbindung konnte durch Leitfähigkeitsuntersuchungen sichergestellt werden. Beim hydrolytischen Abbau wird zunächst PCl_3 abgespalten,

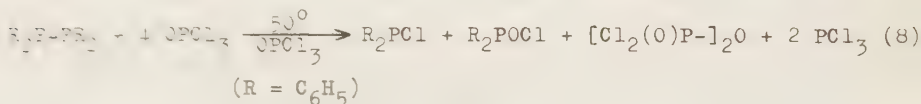


indessen findet im alkalischen Medium, selbst unter Luftausschluss, eine Oxydation der noch verbliebenen Diphenylphosphin-
gruppe statt, so daß als Endprodukt das bisher noch nicht be-
kannte Trioxid des tertiären Phosphins erhalten wird,



was sich durch NMR-Messungen bestätigen ließ.

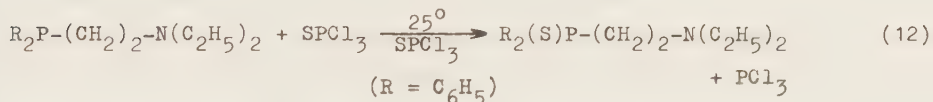
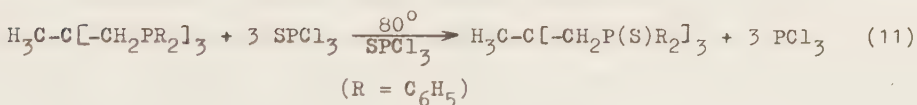
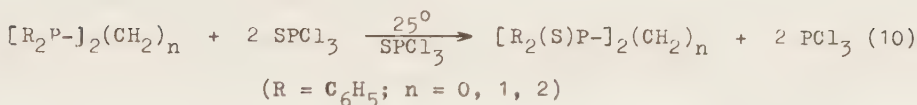
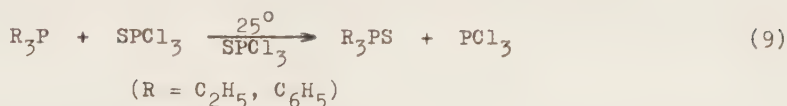
Setzt man dagegen Tetraphenyl-biphosphin mit OPCL₃ um, so
findet keine Substitution am OPCL₃ statt, sondern eine Spaltung
der W-P-Bindung im Biphosphin. Bei den dabei auftretenden Reakti-
onsprodukten dürfte es sich nach der Elementaranalyse um ein Ge-
misch von (C₆H₅)₂PCl und (C₆H₅)₂POCl handeln, was auch dem IR-
Spektrum zufolge sehr wahrscheinlich ist.



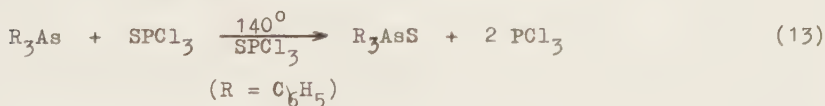
Bei der Einwirkung von mehrzähligen Arsinen und Triphenyl-
arsen auf OPCL₃ konnten keinerlei Substitutions- oder Oxyda-
tionsprodukte aufgefunden werden, was sich aus den reduzierten
basischen Eigenschaften der trivalenten Arsen- und Antimonver-
bindungen erklärt.

Die Umsetzung von SPCL₃ mit mono-, di- und tertiären Phos-
phinen verläuft dagegen ohne Ausbildung stabiler salzartiger
Zwischenprodukte wie beim OPCL₃ und führt direkt zu den entspre-

chenden, teilweise noch unbekannten Phosphinsulfiden:



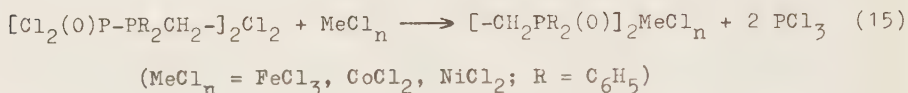
Auch mono- und ditertiäre Arsine zeigen dieselbe Reaktion, doch ist hierfür im Falle der Triphenylverbindung eine ungewöhnlich hohe Umsetzungstemperatur erforderlich:



Die Umsetzung von tertiären Phosphinen und Arsinen mit SPCl₃ eignet sich ganz allgemein als ein sehr einfaches und ergiebiges präparatives Verfahren zur Reindarstellung der betreffenden Thio-derivate.

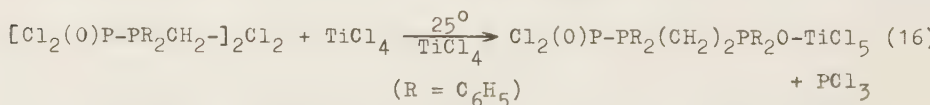
Durch Einwirkung von wasserfreien Metallhalogeniden auf das gemäß Gl. (2) gebildete [1.2-Bis(dichlorphosphoryl-diphenylphos-

phonium)-äthan]-dichlorid sind die entsprechenden [1.2-Bis(diphenylphosphinyl)-äthan]-Metallhalogenid-1:1-Komplexe zugänglich:



Die Verbindungen besitzen Metall-Sauerstoff-Phosphor-Brücken, wie aus den IR-Spektren hervorgeht und zeigen in Lösung geringe Leitfähigkeit. Für die Kobalt- und Nickelverbindung kann aufgrund der IR- und Elektronenspektren eine pseudotetraedrische Struktur als gesichert betrachtet werden.

Führt man die Reaktion des erwähnten phosphinsubstituierten Phosphorylchlorids mit TiCl₄ durch, wobei letzteres gleichzeitig als Lösungsmittel dient, so wird nur ein Molekül PCl₃ abgespalten und man erhält das pseudooktaedrische [1-(Diphenylphosphinyl)-2-(dichlorphosphoryl-diphenylphosphonium)-äthan]-pentachlorotitanat(IV) mit einer intakten P-P-Bindung:



Auch die stark hygroskopischen Eigenschaften der Verbindung lassen auf das Vorhandensein einer solchen Dichlorphosphoryl-phosphonium-Gruppierung schließen, was im übrigen auch eindeutig aus dem IR-Spektrum hervorgeht.

Die Struktur und Bindungsverhältnisse aller erstmals beschriebenen Verbindungen werden speziell anhand ihrer IR- und Elektronenspektren, sowie auch mit Hilfe von Raman-, ³¹P-NMR- und Leitfähigkeitsuntersuchungen diskutiert.

LEBENS LAUF

Hans Heinz Beer,

geboren am 12. März 1942 in Tachau/CSSR
als Sohn des Architekten Michael Beer und
seiner Ehefrau Therese, geb. Rößler.

Schulbildung und Studium:

1948 - 1952 Volksschule in Fronberg/Opf.

1952 - 1953 Oberrealschule in Schwandorf/Opf.

1953 - 1961 Oberrealschule in Amberg/Opf.

Reifezeugnis dieser Schule vom 19. Juli 1961

Seit dem Wintersemester 1961/62 Studium der Chemie an
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 13. Juli 1965

Diplomchemiker-Hauptexamen im Dezember 1968

Diplomarbeit von Januar 1969 bis Dezember 1969:

"Präparative Untersuchungen zur Stabilisierung von Per-
fluoralkyl-trialkyl- bzw. -triarylphosphonium-Kationen
und über die Darstellung und Eigenschaften von Trifluor-
acetyldiäthylphosphin"

Seit Januar 1970 Doktorand am Institut für Anorganische
Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
